

627.169
А-361

Ф. АЙЗЕНКОЛЬБ

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

МЕТАЛЛУРГИКАТ 1969

Dr. Ing. habil. FRIEDRICH EISENKOLB

Professor mit Lehrstuhl für Werkstoffkunde
an der Technischen Hochschule Dresden

DIE NEUERE ENTWICKLUNG DER PULVERMETALLURGIE

unter maßgebender Mitwirkung von

Dr.-Ing. FRITZ THÜMLER

Oberassistent am Institut für Werkstoffkunde
der Technischen Hochschule Dresden

Mit Beiträgen von

Dipl.-Ing. Erich Baumgartl, Dipl. Ing. Aloys Dziuba,
Dipl.-Chem. Günter Ehrlich, Prof. Dr.-Ing. habil. Friedrich Eisenkolb,
Dr.-Ing. Günther Rassmann, Dipl.-Ing. Walter Richter,
Dipl.-Ing. Freimut Schernikau, Eva-Maria Seiferth,
Dipl.-Chem. Harald Spindler, Dr.-Ing. Egon Strobel,
Dr.-Ing. Fritz Thümmler, Roland Wittig



VEB VERLAG TECHNIK BERLIN

1955

Ф. АЙЗЕНКОЛЬБ

6
А- 152

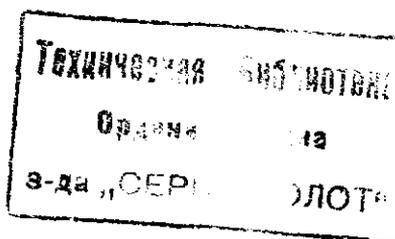
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Под научной редакцией
проф. докт. В. П. ЕЛЮТИНА
и канд. техн. наук А. К. НАТАНСОНА

Допущено

*Министерством высшего образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
металлургических вузов и факультетов*

38678



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Москва 1959

86
ураки
60 99

621.762

АННОТАЦИЯ

В книге подробно освещены практические и теоретические вопросы получения, прессования и спекания металлических порошков. В ряде глав рассмотрено получение и использование в технике порошковых металлических и металлокерамических материалов. Описаны их разнообразные свойства.

Книга предназначается для научных работников, преподавателей вузов, инженеров и техников, работающих в области порошковой металлургии, а также рекомендуется в качестве учебного пособия для студентов металлургических вузов и факультетов.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Весьма разносторонняя область порошковой металлургии охватывает не только получение металлических порошков и изготовление металлокерамических материалов и изделий, но и возникающие при этом проблемы, связанные с физической и неорганической химией, металлофизикой и физикой твердого тела. Производство таких материалов и изделий уже в течение первой половины XX столетия стало немаловажным ответвлением современной металлургии и продолжает непрерывно развиваться.

В немецкой и иностранной литературе опубликованы обширные работы как по порошковой металлургии в целом, так и по отдельным ее проблемам. Предлагаемая книга — результат работы, выполнявшейся в течение двух лет в Институте материаловедения Высшей технической школы в Дрездене. Цель, поставленная авторами, состояла в систематизации и взаимной увязке различных вопросов порошковой металлургии на основе собственных исследований и новейших литературных данных. Как раз в последнее время количество публикаций по порошковой металлургии резко увеличилось, что привело к необходимости значительно расширить намечавшийся ранее объем рукописи. В основном она была закончена в марте 1954 г.; отдельные более поздние работы были дополнительно учтены в период подготовки рукописи к печати.

Авторы полагают, что им удалось охватить большую часть новых работ, определяющих прогресс в теории и практике порошковой металлургии. Содержание отдельных исследований дано в виде рефератов; если вопрос затрагивает различные области, то соответствующая работа рассматривается в нескольких раз-

делах книги или в специально выделенном разделе. Полноты ради учтены и те работы, которые касались усовершенствований или целесообразного применения порошковой металлургии. Патенты использованы лишь в отдельных случаях.

По нерешенным проблемам порошковой металлургии при наличии противоречивых точек зрения представлены все важнейшие взгляды. Предпочтение каким-нибудь определенным результатам дано лишь при достаточно веских основаниях. Сведения о применении порошковой металлургии сообщены только в тех случаях, когда они могут иметь значение для понимания технических процессов.

Задачей авторов было дать общее представление о современном состоянии порошковой металлургии. Вместе с тем настоящая книга может быть полезной и для дальнейшего прогресса науки и техники порошковой металлургии.

Ф. АЙЗЕНКОЛЬБ

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Порошковая металлургия относится к числу отраслей науки и техники, отличающихся необыкновенно быстрым развитием. Несмотря на сравнительную «молодость» (современная металло-керамика едва насчитывает несколько десятилетий) сферы применения порошковой металлургии исключительно широки. В ряде случаев практические достижения порошковой металлургии обгоняют соответствующие научные разработки; не менее часто наблюдается обратная картина.

В периодической литературе всех стран ежегодно появляются сотни исследований, патентов и предложений по порошковой металлургии; с каждым годом их число растет. Немало печатается и фундаментальных работ — монографий, обзоров, учебных пособий. Весь этот огромный материал настойчиво требует систематизации. С этой точки зрения заслуживает всяческого внимания предлагаемый советскому читателю коллективный труд Института материаловедения Высшей технической школы в Дрездене (ГДР), выполненный при непосредственном участии и под руководством проф. докт. Ф. Айзенкольба. Авторам удалось охватить важнейшие работы, определяющие прогресс в теории и практике порошковой металлургии, и дать ясное, квалифицированное представление о современном состоянии и путях развития этой отрасли науки и техники. Следует также отметить тщательную систематизацию и строгую последовательность изложения, придающие книге значение ценного учебного пособия.

Предлагаемая книга окажется бесспорно полезной широкому кругу специалистов — преподавателей и студентов вузов, специализирующихся по порошковой металлургии и по некоторым смежным областям (металловедение, физика металлов, редкие металлы), а также работникам научных учреждений, инженерам и техникам, работающим в промышленных лабораториях и цехах заводов по соответствующим специальностям.

По нашей просьбе настоящее издание дополнено кратким послесловием проф. докт. Айзенкольба, а также подробным перечнем специальной литературы, опубликованной в 1954—1957 гг. Этот перечень составлен по отдельным вопросам в хронологическом порядке.

Перевод книги выполнен преподавателями кафедры металлургии редких металлов и порошковой металлургии Московского института стали кандидатами технических наук М. А. Маурахом, Е. И. Мозжухиным и А. К. Натансоном и канд. техн. наук Б. Е. Левиным.

РЕДАКТОРЫ

Глава I

РАЗВИТИЕ И НАРОДНОХОЗЯЙСТВЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Е. ЗЕЙФЕРТ

ОБЩИЙ ОБЗОР

В настоящее время порошковой металлургии во многих странах уделяется огромное внимание, поэтому значительное число работ посвящено современному ее развитию. В одних опубликованных работах даны общие основы порошковой металлургии, в других освещены различные ее разделы. Во время войны развитие порошковой металлургии было направлено в основном на улучшение существующих и разработку новых специальных материалов, непрерывное увеличение номенклатуры массового производства металлокерамики из железа и стали в связи с преимуществами порошковой металлургии при изготовлении деталей точных размеров. Многие авторы рассматривают процесс развития порошковой металлургии в послевоенное время. Хюттиг и Киффер [1] дают общий обзор современного технического и экономического состояния порошковой металлургии в важнейших странах мира. Авторы указывают на увеличивающееся применение титана, молибдена, циркония и других мало используемых ранее металлов и отмечают ряд случаев целесообразного применения методов и изделий металлокерамического производства.

Рост порошковой металлургии стимулировал дальнейшее развитие исследований основ этих процессов — учения о порошкообразном состоянии металлов, процессах измельчения, прессования, спекания и пропитки. Были расширены исследования карбидов, силицидов, боридов и нитридов. Эти области неорганической химии и до настоящего времени мало разработаны.

Обширный обзор по порошковой металлургии сделан Бенесовским [2—5]. В опубликованных статьях он коротко реферировал важнейшие работы по порошковой металлургии, появившиеся в Германии и других странах в период с 1949 г. до начала 1954 г., в особенности подчеркнул достижения в области редких и тугоплавких металлов.

Основы, современное состояние и задачи порошковой металлургии рассматривают Шрадер и Фаленбрах [6]. Они различают

материалы, изготавливаемые прессованием металлических порошков (в большинстве случаев с помощью связующих), но без спекания, и материалы, которые спекают в присутствии жидкой фазы или без нее. Отмечая отсутствие удовлетворительной теории процессов спекания, авторы считают необходимым подробное теоретическое и экспериментальное рассмотрение проблем, связанных с этими процессами.

Развитие порошковой металлургии железа и стали до 1948 г. подробно описано в книге Киффера и Хотоба [7]. Об этом сообщает и Айзенкольб [8, 9]. Он указывает на трудности, вызванные последствиями войны и задержавшие развитие порошковой металлургии в Германии, хотя в последние годы удалось повысить уровень развития порошковой металлургии до современного. Примечателен переход от изготовления железного порошка механическим измельчением к получению его из расплава. Кроме того, необходимо отметить улучшение свойств металлокерамических изделий из стали и соответствующее расширение области применения этого материала.

В связи с увеличивающимся значением порошковой металлургии в последнем издании справочника «Железо и Сталь» металлокерамическим материалам посвящен отдельный раздел; Хотоп и Ритцау [9а] объединили в нем наиболее важные сведения о них.

Представляет интерес монография М. Ю. Бальвина по современному развитию и состоянию порошковой металлургии, в частности в СССР, вышедшая недавно в немецком переводе¹. Книга показывает, какое значение придают в СССР этой области техники и какое большое участие в ее развитии принимают советские исследователи. Значение порошковой металлургии для советской промышленности подчеркивает также Я. С. Уманский [9б], довольно полно раскрывающий роль порошковой металлургии в новейшей технике. В этой связи можно отметить также сообщение [9в] о происходившей в Москве в начале 1953 г. конференции, на которой обсуждалось современное состояние и перспективы дальнейшего развития порошковой металлургии. В СССР придают исключительное значение научным проблемам и техническому применению порошковой металлургии.

Гринвуд [10, 11, 12] описывает состояние порошковой металлургии в Англии, США, Германии и СССР и дает перечень работ в этой области, опубликованных за последние два десятилетия. Гринвуд подчеркивает значение и преимущества стальных композиций, получаемых пропиткой одного металла другим, по сравнению с другими металлами, и успехи в области металлокерамических твердых сплавов. Важными достижениями современ-

¹ См. список литературы в конце книги.

ной порошковой металлургии автор считает создание «керметов». Это материалы, которые получают из смесей металлов с жаростойкими неметаллическими веществами — окислами, карбидами и боридами. Гринвуд считает перспективным применение «многослойных» порошков, состоящих из частиц основного твердого материала, покрытых более мягким металлом. Он отмечает также возрастающее значение титана и его использование для получения тугоплавких и жаростойких карбидов. Согласно Гринвуду, порошковая металлургия должна в дальнейшем уделять большое внимание изготовлению высокотемпературных материалов, жаропрочных и жаростойких, поэтому автор считает особенно перспективным развитие упомянутых керамикометаллических материалов.

В дополнение к своей книге «Теория и практика порошковой металлургии» Шварцкопф опубликовал ряд интересных сведений, относящихся ко всем областям порошковой металлургии [13, 14, 15].

Лангхаммер [16] подчеркивает значение исследований для изыскания новых областей применения порошковой металлургии. Он подчеркивает преимущества и благоприятные свойства металлокерамических деталей в сравнении с литыми; отмечает, что при изготовлении самосмазывающихся подшипников и других деталей методами порошковой металлургии сокращается большое число рабочих операций. Им подчеркивается, что при получении композиций из металлических и неметаллических компонентов можно надеяться на дальнейшее улучшение их качества.

Порошковая металлургия достигла больших успехов также и в странах народной демократии. Согласно сообщению Аггэ [17], до 1945 г. в Чехословакии практически отсутствовали исследования в области порошковой металлургии, и производство металлокерамических изделий было тогда еще весьма ограничено. В 1949 г. там был создан специальный исследовательский институт по порошковой металлургии. Наряду с работой над изучением проблем, посвященных таким важным материалам как твердые сплавы, тугоплавкие металлы, сплавы для электрических контактов, магнитные материалы, металлокерамическая сталь, фильтры и тормозные колодки, им проводились также теоретические исследования основ порошковой металлургии. При реорганизации народного хозяйства этот институт был в 1952 г. подчинен Министерству черной металлургии и горного дела Чехословацкой народной республики. Перед институтом были поставлены также и другие важные задачи, прежде всего задачи изготовления из отечественного сырья изделий, ранее ввозившихся из-за границы. Конференция, проведенная в Чехословакии в 1953 г., показала, что в области порошковой металлургии

ведется интенсивная работа и достигнуты значительные успехи.

Представляет интерес работа Брияк [18], описывающего развитие порошковой металлургии в Польской народной республике. Там наблюдаются определенные достижения в развитии почти всех разделов порошковой металлургии.

Более подробное описание проведенных в Польше работ дает Рутковский [19]; он считает, что главные трудности при исследовании в области порошковой металлургии возникают в результате неустойчивости ряда факторов технологического процесса. В упомянутой работе рассмотрены методы изготовления порошков и свойства этих порошков в зависимости от методов получения. Подчеркнуты преимущества пропитки пористых металлокерамических изделий более легкоплавкими металлами.

Важные производственные вопросы освещает Тржебятковский [20], внесший ряд предложений по изготовлению небольших металлокерамических изделий, например зубчатых колес, сердечников трансформаторов и постоянных магнитов. Им подробно описано также получение и обработка особо тугоплавких металлов и сплавов, керметов и пористых металлов, которые получают исключительно методами порошковой металлургии.

Развитие порошковой металлургии в Японии после 1952 г. описано Огава [21]. Практическое применение порошковой металлургии в Японии менее развито, чем в других промышленных странах, однако в последние годы в этой стране заметны некоторые достижения. Главными задачами на будущее Огава считает дальнейшее улучшение промышленных установок, исследование физических и химических свойств порошков, а также выяснение механизма спекания.

Общие проблемы порошковой металлургии подробно освещены в новейшей специальной литературе. Книги Киффера и Хотоба, Бальшина и Шварцкофа уже были упомянуты. В трехтомном издании «Курс порошковой металлургии» Гетцеля [22] описаны все вопросы этой отрасли техники. В третьем томе этого труда дана предметная библиография всех работ, опубликованных до 1951 г., а также соответствующие патенты и краткая аннотация рассматриваемых работ.

Появившаяся впервые в ноябре 1929 г. (тогда в виде небольшой брошюры) книга Скаупи «Металлокерамика» вышла в 1950 г. в виде значительно переработанного и дополненного издания [23]. Как и вышедшая вторым изданием в 1948 г. книга Киффера и Хотоба «Порошковая металлургия и металлокерамические материалы» [24], упомянутая книга Скаупи представляет собой ценный вклад в науку и производство.

Подробное описание развития особо твердых металлических соединений и твердых сплавов приведено в книге Киффера и

Шварцкопфа (при участии Бенесовского и Лешинского) «Твердые сплавы» [25, 26]¹.

Важная область современной порошковой металлургии рассмотрена Агтэ с сотрудниками [27, 28, 29] в трех книгах «Свойства и испытания металлических порошков», «Твердые сплавы», «Вольфрам и молибден».

В различных странах проблемы порошковой металлургии подробно обсуждали на больших конференциях, где с докладами выступали известные специалисты. Содержание этих докладов и дискуссий в большинстве случаев опубликовано в виде книг или специальных выпусков научно-технических бюллетеней и доступно широким кругам заинтересованных специалистов. Например доклады, прочитанные на первом семинаре «De re metallica (Plansee), состоявшемся в 1952 г. в Рсутте (Тироль), были объединены в изданной Бенесовским книге «Порошковая металлургия» [30].

В ряде государств существуют специальные комитеты по порошковой металлургии, которые обсуждают на своих совещаниях и в публикуемых сообщениях разнообразные проблемы порошковой металлургии.

ЭКОНОМИКА

Экономическое значение порошковой металлургии в переработке металлических материалов описано во многих специальных работах; в них подчеркнута также возрастающее значение ее в технике. Например Хюттиг и Киффер [1] отмечают большую практическую значимость металлокерамических материалов в американской автомобильной промышленности, требования которой способствовали развитию металлокерамического производства.

Следует особо отметить существенную роль порошковой металлургии в деле практического использования некоторых труднообрабатываемых металлов. Например, первоначально титан или молибден могли получать только методом порошковой металлургии, позднее удалось получить эти металлы плавлением.

Экономическая целесообразность массового металлокерамического производства в значительной мере определяется стоимостью металлических порошков. Для удовлетворения повышенных требований часто применяют легированные порошки или смеси порошков из различных металлов.

Другим критерием экономичности являются размеры изготавливаемых деталей. Так как стоимость прессов и пресс-форм составляет существенную часть себестоимости, следует добиваться возможно большего съема изделий одинаковых размеров с данной пресс-формы. В США изготавливают изделия весом до 100 кг., проектируют изготовление изделий весом до 300 кг [31].

¹ Имеется русский перевод (издание Металлургиядзата, 1957).—Прим. ред.

Конечно, при решении вопроса о способе производства детали (отливка, обработка давлением, обработка резанием или прессование металлических порошков) необходимо учитывать требования к качеству изделия.

Митше и Онитш [32] рассматривают преимущества и недостатки литых и металлокерамических заготовок. Особое преимущество последних — отсутствие в них сегрегации. Возможные в металлокерамических изделиях загрязнения оксидными пленками, как правило, могут быть устранены при спекании в восстановительной атмосфере. Высокая плотность отливок, часто рассматриваемая как их преимущество по сравнению с металлокерамическими изделиями, не всегда имеет место. Металл, получаемый из слитка, в основном приобретает свои оптимальные свойства только после обработки давлением (и термической обработки. — *Прим. ред.*); Митше и Онитш поэтому полагают, что есть смысл изготавливать порошковые материалы в качестве заготовок под прокатку и ковку и устранять тем самым ряд неприятных свойств, присущих литому металлу. К этому же сводится предложение Незера и Цирма [33] о непосредственной прокатке железного порошка для получения ленточной стали, более дешевой, чем сталь, полученная при разливке и прокатке слитков.

Критическому рассмотрению экономики производства порошковой металлургии посвящена работа Франсена [34]. На основе статистических данных он сделал интересные заключения об источниках потерь и причинах брака, а также о данных, необходимых для оценки полупродуктов.

Франсен [35] рассматривал также экономику прокатки порошка; для определенных материалов (например, антифрикционных) такой процесс может быть принят во внимание, для других материалов определяющей является стоимость порошка.

Производство полупродуктов из порошков экономически целесообразно только в том случае, если экономия при дальнейшей обработке перекрывает повышенную по сравнению с литым металлом стоимость порошка. На основании собственного опыта работы Бонанно [36] сопоставил преимущества и недостатки производства металлокерамических деталей, анализируя технические и экономические предпосылки рентабельности производства. Несмотря на высокие основную стоимость установок и эксплуатационные расходы, стоимость металлокерамических изделий все же относительно ниже, чем литого металла. Это прежде всего обуславливается меньшей продолжительностью изготовления и возможностью сочетать металлокерамический метод производства с другими методами обработки, например закалкой, цементацией, сваркой или плакировкой.

Представляет интерес проведенное Чихачевым [37] сопоставление классов точности изделий, получаемых различными методами. Согласно этим данным, металлокерамический способ изготовления деталей имеет преимущества перед всеми другими методами производства, за исключением обработки резанием. При этом обеспечивается более высокая точность, чем даже при прецизионном литье. Ниже даны классы точности в зависимости от метода изготовления.

	Класс точности
Машинное литье	7
Кожильное литье	4
Центробежное литье	4
Литье под давлением	3
Свободная ковка	9
Горячая штамповка	7
Холодная штамповка	6
Глубокая вытяжка	4
Чеканка	3
Металлокерамическое производство	2

Местные условия и предъявляемые требования оказывают решающее влияние на применение методов порошковой металлургии. Само собой разумеется, что материалы, которые могут быть получены только методами порошковой металлургии, как например некоторые тугоплавкие металлы, многие твердые сплавы или пористые детали машин, имеют особое значение. Большое значение представляет возможность полной или частичной замены дефицитного и дорогостоящего металла более доступным и легче обрабатываемым, поэтому следует упомянуть о попытках применить керамикометаллические материалы и заменить металлокерамические цветные металлы металлокерамическими материалами на железной основе.

Большую роль в металлокерамическом производстве играет оборудование — автоматические прессы и печи для спекания высокой производительности.

Поскольку, как уже указывалось выше, на экономику производства существенно влияет его массовость, каждое мероприятие, направленное на унификацию размеров деталей, благоприятно для развития металлокерамики.

Следует особо отметить значение испытания материалов. Инструкции по испытанию исходных материалов и готовых металлокерамических изделий обсуждались в специальных комитетах. Были приняты решения, учитывающие специфические особенности этой группы материалов. Оценка качества металлокерамического изделия должна несколько отличаться от оценки литого или ковального изделия, следовательно, для металлокерамических материалов необходимо выработать собственные критерии качества.

В заключительном разделе своей книги, написанной в основном в 1946 г., Бальшин [38 и 38 а] рассматривает вопросы экономики и перспективы развития порошковой металлургии. По его данным, доля порошковой металлургии в мировом металлургическом производстве не составляла и 0,1%, однако большое экономическое значение порошковой металлургии состоит не в количестве, а в качестве продукции, полученной этим методом. Бальшин считает, что значение металлокерамических материалов в будущем увеличится и что залог этого — усовершенствование технологии изготовления, расширяющееся применение известных и разработка новых металлокерамических материалов.

В заключение следует отметить положительную роль порошковой металлургии (особенно в Германии) в деле восстановления промышленности. Из-за очень чувствительной в первые послевоенные годы нехватки сырья изготовление многочисленных важных деталей машин стало затруднительным. Замена шарикоподшипников металлокерамическими подшипниками скольжения и изготовление методами порошковой металлургии многих других необходимых деталей из нелегированной и легированной стали помогли преодолеть эти трудности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hüttig, G. F., Kieffer, R.—*Angew. Chemie*, 1952, Bd. 64, S. 41—54.
2. Benesovsky, F.—*Metall*, 1950, Bd. 4, S. 332—36.
3. Benesovsky, F.—*Metall*, 1951, Bd. 5, S. 384—88.
4. Benesovsky, F.—*Metall*, 1952, Bd. 6, S. 679—85.
5. Benesovsky, F.—*Metall*, 1954, Bd. 8, S. 378—85.
6. Schrader, H., Fahlenbrach, H.—*Z. Vereines dtsh. Ingr.* 1949, Bd. 91, S. 485—92.
7. Kieffer, R., Hotop, W.—*Sintereisen und Sinterstahl*. Wien, Springer-Verlag, 1948.
8. Eisenkolb, F.—*Metallurgie und Giessereitechnik*, 1951, Bd. 1, S. 241—44.
9. Eisenkolb, F.—*Forsch. und Fortschritte*, 1954, Bd. 28, S. 164—71.
- 9a. Hotop, W., Ritzau, G. *Werkstoff-Handbuch Stahl und Eisen*, J 41—1/—4, Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1953.
- 9б. Уманский, Я. С. Порошковая металлургия и ее применение в современной технике. М., Изд-во «Правда», 1950.
- 9в. Камионский, Л. М.—*Вестн. машиностроения*, 1953, № 7, с. 100—03.
10. Greenwood, H. W.—*Engineering*, 1947, v. 163, p. 492;—*Metall*, 1948, Bd. 1/2, S. 118—19.
11. Greenwood, H. W.—*Metallurgia (Manchester)*, 1950, v. 42, p. 336—38.
12. Greenwood, H. W.—*Machinery (London)*, 1951, v. 79, p. 236—37.
13. Schwarzkopf, P.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1949, v. 4, p. 28—56.
14. Schwarzkopf, P.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1949, v. 4, p. 64—111.
15. Schwarzkopf, P.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1950, v. 5, p. 4—14.
16. Langhammer, A. J.—*Metal Progr.*, 1952, v. 61, p. 72—75.
17. Agte, C.—*Hutnické Listy*, 1953, r. 8, s. 257.
18. Bryjak, E.—*Hutnik (Polska)*, 1951, t. 18, s. 279—84.
19. Rutkowski, W.—*Hutnik (Polska)*, 1951, t. 18, s. 293—97.
20. Trzebiatowski, W.—*Hutnik (Polska)*, 1951, t. 18, s. 275—78.

21. Ogawa, K.—Powder Metallurgy Bull., 1948, v. 3, p. 128—29.
22. Goetzel, C. G. Treatise on powder metallurgy. New York—London, Interscience Publishers Inc., 1949, v. 1; 1950, v. 2, 1952, v. 3.
23. Skaupy, F. Metallkeramik. Berlin, Verlag Chemie, 1950 (4 Aufl.).
24. Kieffer, R., Hotop, W. Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer-Verlag, 1948 (2 Aufl.).
25. Kieffer, R., Schwarzkopf, P. Hartstoffe und Hartmetalle. Wien, Springer—Verlag, 1953.
26. Schwarzkopf, P., Kieffer, R. Refractory hard metals. New-York, The Macmillan Company, 1953.
27. Agte, C., Petrdlik, M. Vlastnostikových prásku a jejich mereni. Praha, Technicko—Vedecké, 1951.
28. Agte, C., Petrdlik, M. Tvrdé kovy. Praha, Práce-Vydavatelstvo Roh, 1951.
29. Agte, C., Vacek, J. Wolfram a molybden.
30. Benesovsky, F. Pulvermetallurgie. I Plansee Semin. Wien, Springer—Verlag, 1953.
31. Langhammer, A. J.—Precis. Metal Mold., 1953, v. 11, p. 34—35, 80—81.
32. Mitsche, R., Onitsch, E. M.—Berg- und Hüttenmänn. Monatsch., 1950, Bd. 95, S. 61—64.
33. Naeser, G., Zirm, F.—Stahl und Eisen, 1950, Bd. 70, S. 995—1004.
34. Fransen, H.—Metall, 1950, Bd. 4, S. 484—86.
35. Fransen, H.—Metall, 1954, Bd. 8, S. 365—68.
36. Вонанно, J. L.—Mater. and Methods, 1952, v. 35, p. 101—05.
37. Чихачев, С. А. Труды Всесоюзной конференции по станкостроению. Т. 2. Машиз, 1946, с. 213.
38. Balschin, M. Ju.—Pulvermetallurgie. VEB Verlag Wilhelm Knapp, Halle (Saale), 1954.
- 38а. Бальшин, М. Ю. Порошковая металлургия. Металлургиядат, 1948.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ

Г. ЭРЛИХ

Металлические порошки — исходное сырье порошковой металлургии — не являются как правило материалами, встречающимися в природе в свободном состоянии, а представляют вторичный полупродукт, на свойства которого влияет способ изготовления; поэтому получение металлического порошка занимает важное место в общем цикле металлокерамического производства.

Общее представление о производстве порошков до 1947 г. можно получить из докладов на семинаре по порошковой металлургии, состоявшемся в упомянутом году в Лондоне. Вопросы порошковой металлургии подробно рассматривались на этом семинаре Миллером [1] и Лидбитером [2]. Опубликованные позднее работы в большей мере посвящены углублению теоретических основ уже известных способов изготовления порошков, чем развитию новых методов производства. За это время многие методы были технически усовершенствованы и внедрены в производство.

При разработке теории выявились новые возможности применения порошков. В общем можно отметить, что в этой области были собраны опытные данные и в настоящее время производится во все увеличивающемся масштабе исследование основ процесса.

Для управления процессами изготовления металлических порошков нужно знать связь между их свойствами и способами получения, и иметь также необходимые методы испытания.

Развитие методов испытания порошков характеризуется применением новейших физических и химических способов исследования (электронная микроскопия, микроанализ) и математической обработкой получаемых данных, что подчеркивает стремление описывать металлокерамические процессы количественными закономерностями. Наблюдается также тенденция находить количественные данные стандартными методами и приборами и вводить единообразную «международную» терминологию. Однако много трудностей необходимо преодолеть до того, как появится возможность однозначно определять физиче-

ские и технологические свойства металлических порошков и ясно выражать взаимосвязь между условиями их получения и свойствами.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Механические способы получения порошков

Размол является, пожалуй, старейшим методом перевода твердых веществ в порошкообразное состояние. Этот способ в порошковой металлургии нашел применение в первую очередь. Наряду с шаровыми и вибрационными мельницами, используемыми для неметаллических веществ, для промышленного изготовления металлических порошков применяются в большой мере вихревые мельницы (мельницы «Hametag»). Принцип действия этих мельниц, процесс работы на них, усовершенствование и перспективы развития описаны подробно в двух работах Крамера [3, 4]. Улучшение устройства ударных бил позволило повысить скорость вращения до 85 *м/сек*. При этом следует подчеркнуть, что билы влияют на ускорение частиц порошка и создание наибольшего завихрения потока. В основном процесс протекает за счет самоизмельчения, которое осуществляется в мельницах современных конструкций настолько совершенно, что истирание конструктивных элементов мельниц крайне незначительно. Наглядную картину этого принципа размолта дает модель Крамера, на основе которой проведен математический анализ процесса измельчения в вихревой мельнице.

Согласно представлениям Крамера, в каждый данный момент одни частички играют роль снарядов, в то время как другие — роль мишеней. Это представление дает ясную, хотя, по сравнению с рассматриваемой ниже теорией Хюттига, возможно и более механистическую картину, подтверждающую тот факт, что получить частицы менее 1 *мк* невозможно. Крамер обосновывает это тем, что по принципу самоизмельчения только малые частицы разбивают большие, обратного явления никогда не происходит. Кроме того, по его мнению, стабильность малых частичек увеличивается благодаря повышению их прочности и твердости в результате наклепа. Основываясь на этих и других соображениях, можно провести конкретные мероприятия, обеспечивающие максимальную производительность мельницы и лучшее качество работы.

Возможность улучшения процесса далеко не исчерпана, поскольку существует большое число закономерностей, обуславливающих процесс размолта (динамические, баллистические, кинетические, газогидравлические, металлургические, химические). Поэтому Крамер не согласен с некоторыми авторами,

которые считают, что чисто механические способы получения порошка постепенно вытесняются.

Другие виды чисто механического измельчения (шаровой и вибрационный размолы) в последнее время также подверглись экспериментальному и теоретическому исследованию. Скауни и Герман [5] пришли к заключению, что в вибрационных мельницах в противоположность шаровым рациональнее использовать небольшие барабаны. В зависимости от размеров эти барабаны можно изготовлять из различных материалов. Авторы исследовали влияние жидкостей на процесс размола в шаровой мельнице, используя такие явления, как поверхностную энергию, разную склонность частиц к образованию скоплений в различных жидкостях, изменение взаимного трения частиц жидкости и т. д. Все же остался открытым вопрос, увеличивается ли при мокром размоле коэффициент полезного действия мельницы. Подшус [6], например, вопреки своим прежним утверждениям, считает, что практикой до сих пор не установлено существенного различия в степени измельчения при мокром и сухом размоле, что в лучшем случае происходит изменение гранулометрического состава. Этот эффект следует объяснить скорее вторичными явлениями, чем уменьшением поверхностной энергии. При объяснении причин исключительно низкого коэффициента полезного действия всех мельниц автор рассматривает процесс измельчения с энергетической точки зрения и показывает, на каком пути можно достигнуть улучшения этого процесса.

Петрдлик [6 а] низкий коэффициент полезного действия мельниц объясняет в первую очередь работой деформации и истирания. Отсюда следует, по его мнению, что к. п. д. должен улучшаться за счет увеличения хрупкости в результате работы при низких температурах. На основе своих опытов Петрдлик приходит к выводу, что наиболее значительное измельчение в шаровой мельнице происходит в течение первых 50 час. Наибольший коэффициент полезного действия достигается при небольших шарах (диаметром от 12 до 16 мм) и заполнении ими 40—50%, а размалываемым материалом 10% объема барабана. Однако из экономических соображений обычно загружают немного большее количество материала. Влияние удельного веса шаров (стальные шары или шары из твердого сплава) невелико.

Выгодно применять барабаны диаметром 230 мм и вращать их со скоростью 60 об/мин. Наиболее благоприятную угловую скорость вращения $n_{\text{опт}}$ можно подсчитать по уравнению

$$n_{\text{опт}} = \frac{30}{r}, \quad (1)$$

где r — радиус барабана мельницы¹.

¹ Надо полагать, что r выражено в метрах.—Прим. ред.

Согласно представлениям Петрдлика, при мокром процессе повышается размалывающее действие, если жидкость не полностью заполняет барабан; однако окисление порошков увеличивается даже при применении органических жидкостей (бензола, ацетона, трихлорэтилена). После мокрого измельчения нарушается зависимость между величиной частиц и пылинным объемом; при размоле пластичных металлов образуются очень тонкие пластинки.

В целом было установлено, что длительный размол (особенно мокрый) ухудшает прессуемость порошков, но улучшает способность к спеканию (особенно сухой).

Петрдлик обращает также внимание на то, что присадка поверхностно активных веществ (например, олеиновой кислоты) благоприятно влияет на процесс размола, особенно когда количество присаживаемого материала достаточно для образования на поверхности порошка мономолекулярного адсорбционного слоя.

Максимальный коэффициент полезного действия при размолу, согласно Хюттигу и Кифферу [7], достигается при измельчении стальными шарами диаметром 13 мм. При нормальном гранулометрическом составе шихты этот средний размер шаров отвечает правилу: большие шары — для больших частиц; малые — для малых.

Эти и другие экспериментальные данные послужили основой для постановки Хюттигом и его сотрудниками [8] вопроса о динамическом равновесии при измельчении. При определенной степени измельчения частицы представляют собой относительно идеальные кристаллы, т. е. не имеют дефектов и надрезов, позволяющих осуществлять дальнейшее разделение. Однако различные силы взаимного притяжения становятся настолько большими, что наступает равновесие между скоростью измельчения частиц и скоростью их обратного слияния. Этим автор в отличие от Крамера [4] объясняет, почему существуют частицы с минимальными размерами, которые не могут быть уменьшены механическим измельчением.

Хюттиг и его сотрудники подробно разработали эту теорию [8, 9] и назвали всю область рассматриваемых явлений в целом «механохимией». Ими также были введены новые понятия и определения. Например понятие «спектр связи твердого тела», с помощью которого может быть выражен тот факт, что величины сил связи между атомами в реальном кристалле весьма различны. Ход процесса размола сильно зависит от этого «спектра связи». Далее, при оценке производительности мельницы для одинаковых исходных материалов Хюттиг применил понятие «поток размола» (см. ниже). Термодинамическое рассмотрение процессов размола приводит к понятию «потен-

циал размола». Наличие равновесия при размоле доказывалось экспериментально. Если после размола достаточно большой продолжительности порошок разделить на две фракции, из одной из них отсеять частички диаметром $< 60 \text{ мк}$ и повторить размол обеих фракций, то в них получатся частицы определенного среднего размера, лежащего между средними размерами частиц обеих начальных фракций. Конечно равновесие зависит от природы материала и условий размола (константы размола). Хюттиг установил наличие такого обратимого равновесия при размоле цинка, алюминия, железа, стекла и мрамора.

Теймер [10] с помощью статистической механики вывел уравнение для гранулометрического состава порошка, находящегося в равновесии при размоле. При этом, аналогично термодинамическим процессам и процессам газовой кинетики, он рассматривал процесс размола, в котором вместо молекул фигурируют отдельные первичные блоки кристаллов. Они обладают при размолке — $3N$ -степенями свободы (N — число первичных блоков), которые частично относятся к вращательному и поступательному движению отдельных зерен, а частично — к колебанию первичных блоков внутри зерен порошка (внутренние степени свободы первичных блоков, которые соответствуют колебаниям решетки кристаллитов, в дальнейшем не принимаются во внимание). В отличие от газовой кинетики при размолке принимают во внимание только объем частиц, а не их взаимодействие. Поскольку влиянием температуры на степени свободы при размолке пренебрегают, остается действующим только приток кинетической энергии в форме постоянных толчков элементарных частиц, рассматриваемых как материальные точки. Поэтому формально можно сказать (по законам статистической механики для системы материальных точек), что для свободной энергии размола

$$F_{\text{разм}} = -kT_{\text{разм}} \ln Z_{\text{разм}}, \quad (2)$$

где T — абсолютная температура;

k — константа Больцмана;

Z — сумма состояний, расчетная вспомогательная величина статистической механики. Она является показателем e закона Больцмана, который выражает функцию распределения возможных элементарных состояний (распределение энергии) N частиц системы.

На основании формулы (2) может быть вычислена энергия размола $U_{\text{разм}}$ и энтропия размола $S_{\text{разм}}$. Соответствующая парциальная величина $F_{\text{разм}}^*$ представляет потенциал размола, который, как показано выше, состоит из составляющих поступательного, вращательного и колебательного движений. Закон гранулометрического распределения в состоянии равнове-

сия может быть выражен с помощью общего условия термодинамического равновесия: $dF = 0$ с учетом различных граничных условий. При этом приходят к выражению

$$n_k = ak^d e^{-bk^c}, \quad (3)$$

где n_k — число частиц с величиной зерна k ;
 a, b, c, d — константы.

Это уравнение аналогично уравнению Розина, Раммлера и Шперлинга, которое в самом общем виде может быть выражено следующей формулой:

$$n_k = ak^{c-1} e^{-bk^c}. \quad (4)$$

Ограничение $d = c - 1$, конечно, отпадает.

Эти выражения, по словам Теймера, настолько общи, что их согласие с опытом не должно казаться удивительным. Их практический смысл лишь в том, что при применимости функции гранулометрического состава по Розину, Раммлеру и Шперлингу, по-видимому, взятое в основу этого вывода упрощенное представление (например, принятие существования первичных блоков при пренебрежении главными химическими валентностями) соответствует фактическому поведению материи. Однако эти выражения служат типичным примером многочисленных усилий математически рассмотреть такие процессы, которые до настоящего времени были доступны лишь экспериментальному исследованию.

Недавно Теймер продолжил работу в этом же направлении и попытался подойти к изучению кинетики размола по формальной аналогии с химической кинетикой [10, а]. Для этой цели он ввел понятия «коэффициенты скорости» и «порядок реакции» и размол 1-го порядка выразил в виде уравнения, по которому можно вычислить функции размола. Такие уравнения составляют исходную точку для приближенного расчета сложных случаев. В многочисленных новых работах [10 б — ж] идеи Хюттига и его сотрудников были развиты и рассмотрены с различных точек зрения.

Имеется много опытов по проверке функций распределения Розина, Раммлера и Шперлинга с целью извлечения из этих данных новых сведений о физических основах распределения частиц [11, 12]. Функция распределения в последнее время в большинстве случаев используется в улучшенном Бейнстом виде:

$$R = 100 e^{-\left(\frac{d}{d'}\right)^n}, \quad (5)$$

где R — остаток, т. е. доля рессва с величиной частиц $\geq d, \%$;
 d', n — константы зернистости.

Константы d' и n являются характеристическими для любого порошка; d' представляет средний статистический диаметр, т. е. d' тем меньше, чем тоньше порошок; n — отражает однородность частиц порошка. Чем меньше n , тем больше степень неоднородности порошка. Для идеально равномерного порошка с частицами только одного размера $n = \infty$.

Для практических расчетов уравнение Розина, Раммлера и Шпердинга записывается в виде двойного логарифма

$$\lg \left(\lg \frac{100}{R} \right) = n \lg d' + C, \quad (6)$$

где

$$C = \lg(\lg e) - n \lg d'. \quad (6a)$$

Если по этим уравнениям построить зависимость двойного логарифма обратной величины остатка от логарифма величины частиц, то получится прямая, тангенс угла наклона которой представляет экспоненту n в приведенной выше формуле. Беннет составил особую логарифмическую таблицу для непосредственного получения $\lg \left(\lg \frac{100}{R} \right)$ при заданном R и нанес значения

R на ординату. Так возникла диаграмма зернистости по Розину, Раммлеру и Беннету. Наконец, Беннет нашел способ быстрого определения d' : провести горизонталь при $R = 36,8\%$ $\left(\frac{100}{e} = 36,8 \right)$ и определить точку ее пересечения с прямой. Абсцисса этой точки дает константу d' .

Значительно улучшили этот метод определения гранулометрического состава Пуффе [13] и Кисскальт [14]. Они нанесли на диаграмму дополнительную шкалу, на которой можно непосредственно прочесть значения трудно определяемой величины n . Диаграмма Пуффе и способ пользования ею показаны на рис. 1.

Через полюсную точку P , расположенную ниже оси абсцисс, проводят линию параллельно экспериментальной прямой и доводят ее до пересечения с делением указанной дополнительной шкалы. В точке пересечения получают непосредственное значение n . Раммлер и Глокнер [11] следующим образом расширили эту идею использования дополнительных масштабных шкал.

1. Вторая шкала позволяет непосредственно определять угол наклона прямых α .

2. Третья масштабная шкала, разделенная на части пропорциональные $\pi \left(\frac{1}{n} \right)$, дает значения d_m/d' . При умножении на d' можно вычислить среднюю величину частиц d_m .

3. На основе зависимости, предложенной Кисскальтом и Матцем [15], построена специальная четвертая шкала

$$O_{к1} = \frac{\Phi(n)}{d'} \tag{7}$$

с помощью которой определяют величину $O_{к1}$ d' ; путем деления на d' можно получить величину поверхности для 1 кг порошка $O_{к1}$.

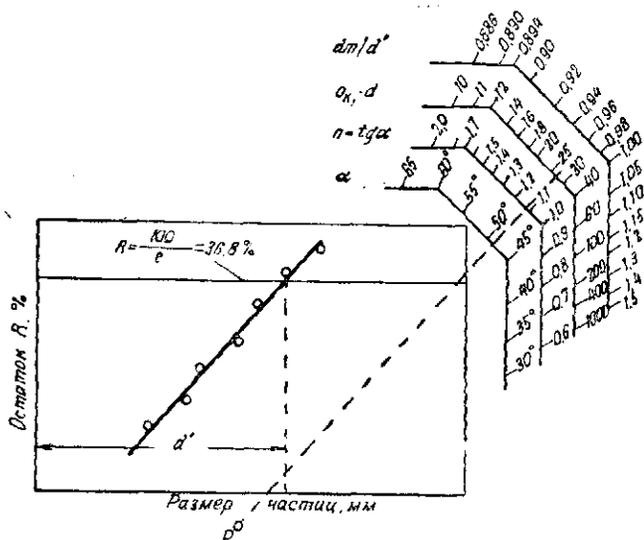


Рис. 1. Номограмма для определения среднего размера частиц и удельной поверхности механически измельченных порошков. Сплошная прямая построена по Розину, Раммлеру и Шперлингу (Раммлер и Глокнер)

На основании этих данных может быть вычислена удельная поверхность $O_{к}$ с учетом коэффициента формы f и плотности γ по формуле

$$O_{к} = f \frac{O_{к1}}{\gamma} \tag{8}$$

Если форма частиц не известна, принимают форму шара, и тогда $f = 1$. Для расчетов по этим расширенным уравнениям Розина, Раммлера и Шперлинга требуется специально разграфленная бумага. Чтобы получались однородные результаты [11], пытаются стандартизировать обозначения и методы (см. ниже раздел «Испытания порошков»).

* Здесь, по-видимому, ошибка. При переходе к удельной поверхности ($см^2/см^3$) необходимо не разделить, а умножить на γ .—Прим. ред.

Наряду с работами над модернизацией функции Розина — Раммлера — Шперлинга, имеются также работы показывающие серьезные недостатки этого уравнения. В результате исследований с помощью новейших в большинстве случаев статистических теорий процесса размола находят другие зависимости, которые должны более точно характеризовать собственно процесс размола. В качестве примера могут быть названы работы Селлачека и Басса [16], а также Тоймера и Мозера [17]. Первые указывают прежде всего на то, что в уравнении Розина не учтено время, поэтому при одинаковой загрузке константы нужно определять заново для каждой продолжительности размола. Кроме того, не учтен гранулометрический состав шихты до начала размола. При помощи модели они разработали систему дифференциальных уравнений, решение которых дает математическую характеристику течения и результатов процесса размола. При этом необходимо экспериментальное исследование: разделяют с помощью сит исходный порошок, например на шесть фракций, и одинаковое количество (например, 500 г) каждой из них размалывают при определенных условиях. Процесс размола в функции времени исследуют повторным ситовым анализом. Таким путем с помощью немногих операций можно определить константы системы уравнений, благодаря чему получить численное выражение для характеристики процесса размола. Упомянутые выше недостатки в этом способе уже устранены.

Теймер и Мозер использовали несколько более простые рассуждения. Они ввели следующие функции:

- \dot{N}_k^- — уменьшение числа частиц определенной фракции при размоле и переходе их в соседнюю, более тонкую фракцию;
- \dot{N}_k^+ — увеличение числа частиц данной фракции за счет пополнения при размоле частицами соседней более крупной фракции;
- \dot{N}_k^0 — число частиц, переходящих при размоле из фракции крупнее k во фракцию мельче k («перескакивающие» частицы);
- N_k — число частиц в определенной области гранулометрического состава между k и $k + dk$;
- \dot{N}_k — изменение этого числа во времени.

Таким образом

$$\dot{N}_k = \frac{dN_k}{dt}. \quad (9)$$

R_k — символ остатка при просеве фракции k , т. е. число ча-

стиц, диаметр которых больше или равен величине частиц фракции k .

\dot{R}_k выражает изменение R_k во времени.

Соответствующее математическое исследование приводит к понятию «удельной характеристики размола» \dot{N}^{*-} , которая показывает, при какой зернистости показатели работы мельницы наилучшие. Математически это может быть выражено следующим образом:

$$\dot{N}^{*-} = \frac{\dot{N}^-}{N} \approx \frac{1}{2N} (N + \dot{R}). \quad (10)$$

\dot{R} должно быть всегда отрицательно, иначе дальнейший размол бесполезен или даже вреден. При внимательном рассмотрении оказывается, что функция \dot{R} идентична описанному выше «поток размола» по Хюттигу. Далее, если происходит непрерывный переход всех частиц через все фракции и отсутствуют «перескоки», то $-\dot{R} = \dot{N}^-$. Поскольку в большинстве случаев этого ожидать нельзя, более целесообразно вычислять удельную характеристику размола для характеристики мельницы не из потока размола $-\dot{R}$, а из выведенного выше арифметического выражения $\frac{1}{2} (N + \dot{R})$.

Дополнительные данные о новых взглядах на теорию и практику процессов размола и особенно тонкого размола приводит Куитткат [18].

Механическое получение порошков легких металлов представляет трудности еще и потому, что смесь этих порошков в воздухе взрывоопасна, и их необходимо изготавливать в защитной атмосфере. Отдельные методы получения порошков разработаны применительно к их дальнейшему назначению. Обзор методов получения и разнообразных возможностей применения алюминисевых порошков дают Файшт и Гюнтер [19].

Защитная газовая среда должна содержать небольшие количества кислорода. Однако кислород не должен полностью отсутствовать, так как небольшое окисление вновь образующейся поверхности алюминия необходимо для того, чтобы предохранять порошок от внезапного возгорания при слишком быстром окислении в случае соприкосновения с внешним воздухом. В США в настоящее время при получении алюминисевого порошка, по-видимому, отдают предпочтение методу распыления, как это следует из работы Томпсона [20]. Магниевого порошка изготавливают преимущественно в шаровых мельницах.

Если понятие механического получения порошка толковать более широко, к нему можно отнести также и методы распыле-

ния жидкого металла, например центробежный метод DPG¹. Существенные успехи в этой области в последнее время не отмечены. В новейших работах методы изготовления порошков описываются в общей форме и приводится мало подробностей, которые уточняли бы уже известные данные [21—28, 101, 101 а].

Для проведения RZ-процесса² Берншторф [21] считает существенной десульфурацию плавок с помощью соды, как и последующее науглероживание электродным боем. Сообщения Ранатца и Шмидта [23] и Тиммербейля [25] на конференции в Граце в 1948 г. также посвящены RZ-процессу.

Рутковский [26] подробно описывает все методы получения металлических порошков из расплава. Даны технические подробности (конструкции сопел); сообщается не только о получении железного порошка, но и об изготовлении порошков цинка, свинца, олова, алюминия и бронзы. Описана также зависимость свойств порошков от условий их получения.

Разновидность метода распыления описывает Попилов [27]. Прессованные металлокерамические железные или стальные аноды расплавляют под водой электрической дугой. Тонкий порошок получают за счет электромагнитной вибрации электродов.

Изготовление порошков легированной стали способом распыления описано ниже [101, 101 а].

Необходимо отметить, что как для электролитических и восстановленных, так и для легированных распыленных порошков распределение размеров частиц не описывается функцией распределения по Розину, Раммлеру и Шперлингу [7], [103]. В этом случае имеет место статистическое распределение. Таким образом, розин-раммлеровское распределение пригодно только, как это было также показано математическим анализом, для порошков, полученных размолом.

Металлические порошки, полученные из жидкого состояния, характеризуются сравнительно однородной формой частиц. Это приводит к более низким значениям микротвердости и прочности в металлокерамических изделиях, изготовленных из этого материала [27], [28].

Получение порошков восстановлением

Химическим путем, особенно восстановлением, могут быть получены порошки высокой степени чистоты и дисперсности.

¹ DPG — процесс заключается в распылении жидкого металла струей воздуха или пара с дополнительным измельчением частиц на быстро вращающемся диске. *Прим. ред.*

² В основе RZ (Roh-Zunder) — процесса лежит науглероживание скрапа, распыление жидкого (синтетического) чугуна и последующее обезуглероживание. *Прим. ред.*

При этом преимущественно используют газообразные восстановители (CO , H_2), применяют также и твердые восстановители (древесный уголь, кокс). В промышленном масштабе до настоящего времени изготавливают восстановлением окислов или солей порошки вольфрама, молибдена, никеля, кобальта и свинца. В особых случаях таким путем может быть получен и порошок хрома. Порошки вольфрама в больших количествах используют в электроламповой промышленности.

В последнее время не прекращались поиски оптимальных условий процесса и исследования зависимости между этими условиями и свойствами порошка. Исследованиями Собчика [29] было установлено, что восстановление протекает быстрее с повышением температуры. Однако это не может быть полностью использовано, так как при повышении температуры увеличиваются размеры частиц.

Благоприятно влияет на восстановление высокая скорость пропускания водорода, что находится в соответствии с законом действия масс: увеличиваясь концентрация водорода в зоне реакции и одновременно с потоком газа удаляются пары воды. Восстановление улучшается также при медленном передвижении восстанавливаемого материала через печь.

Достигнутая Собчиком средняя величина частиц составила $0,6 \text{ мк}$, а насыпной объем лежал в пределах $44\text{--}60 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. По его представлениям, при величине частиц свыше $0,5 \text{ мк}$ размер частиц исходного материала не влияет на дисперсность образующегося металлического порошка. В работе используется понятие об относительном привесе при окислении; это понятие подробнее рассмотрено далее.

Петрдлик [30] рассмотрел упомянутые закономерности с количественной стороны. Исходя из того, что ход процесса восстановления описывается законом действия масс с помощью уравнения

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}, \quad (11)$$

где K_p — константа равновесия;
 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальное давление водяного пара;
 p_{H_2} — парциальное давление водорода.

автор указывает, что для характеристики хода реакции до сих пор не придавали достаточного значения концентрации водяного пара в зоне реакции. Отношение $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ может быть без труда вычислено из уравнения

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{667 \text{ гс } G}{lv} + C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (12)$$

где C_{H_2O} — концентрация водяного пара в применяемом водороде (практически можно пренебречь);

g — количество воды, мг, образующейся при восстановлении 1 г окисла;

G — загрузка, г;

l — длина лодочки, мм;

v — скорость потока водорода, л/час;

s — скорость движения лодочки, мм/мин.

Для определенного порошка при постоянной скорости потока водорода имеет место следующее соотношение:

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = k G s = f(t). \quad (13)$$

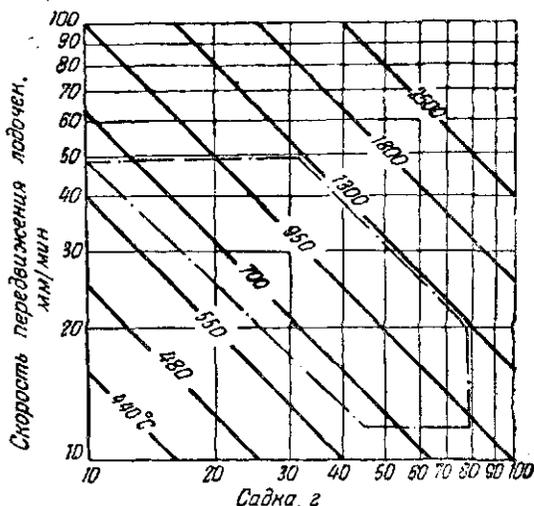


Рис. 2. Температура восстановления ангидрида вольфрама в зависимости от загрузки и скорости продвижения в печи. Длина лодочек 300 мм, подача водорода 600 л/час (Петрдлик)

На рис. 2 представлена температурная зависимость G — s — кривой в виде логарифмической номограммы. Она позволяет при заданной скорости прохождения лодочки и определенной величине ее загрузки найти необходимую для полного восстановления минимальную температуру. В связи с частым неравномерным распределением водяного пара номограмма пригодна только в определенной области. Петрдлик ввел понятие об относительном привесе при окислении порошков, которое оказалось весьма полезным в порошковой металлургии. Величина относительного привеса не только отражает степень восстанов-

ления порошка, но может непосредственно выражать содержание других элементов, которые находились в материале в виде примесей или были введены сознательно (углерод в карбидах).

Под относительным привесом при окислении понимают приращение в весе 100 г металлического порошка при его окислении на воздухе (прокаливание на воздухе при определенных условиях до постоянного веса). Величину y — количество связанного кислорода, оставшегося в металле после восстановления, — находят по уравнению

$$y = \frac{a - b}{a} \cdot 100, \quad (14)$$

где a — теоретический относительный привес при окислении; b — экспериментально установленный относительный привес при окислении.

Использование относительного привеса при окислении дает особые преимущества, если восстановление окисла металла происходит ступенчато ($WO_3 \rightarrow W_2O_5 \rightarrow WO_2 \rightarrow W$). В этом случае простым взвешиванием можно определить процентное содержание низших окислов. По данным Петрдлика, размер частиц вольфрамового порошка следующим образом зависит от температуры: 600° —0,9 мк; 1000° —1,3 мк.

Величина частиц порошков железа кобальта и никеля, восстановленных при 820° , составляет несколько меньше 1 мк. Эти данные кажутся маловероятными. Применяемая скорость потока газа очень высока: она составляла 600 л/час, в этом случае также не удалось установить влияния величины частиц исходных окислов на размер частиц металлического порошка.

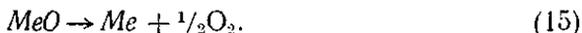
Чтобы выяснить часто возникающие в этой связи вопросы и получить правильные представления об укрупнении и росте частиц, о начале спекания и влиянии величины исходных частиц, необходимо изучить механизм процесса восстановления. Как показано ниже, важную роль здесь играют многие общие проблемы химии твердого тела. Наблюдая за потерей кислорода ангидридом вольфрама в зависимости от продолжительности процесса, Копельман [31] установил, что отдельные ступени этого процесса восстановления протекают с различной скоростью и частично перекрывают друг друга: например при 900° реакция $WO_2 \rightarrow W + O_2$ начинает протекать еще до того, как полностью закончится реакция $WO_3 \rightarrow WO_2 + \frac{1}{2}O_2$. В результате этих опытов было также установлено образование в процессе восстановления при 500° соединения W_4O_{11} и обнаружены в конце каждого процесса восстановления явления спекания продукта.

Для оценки состояния характерных восстановленных порошков (различная форма и размеры частиц, микропористость, образование агломератов) Копельман сделал другое важное за-

ключение. Очевидно, что скорость удаления атомов кислорода из решетки окисла выше, чем скорость перестройки прежней решетки в новую (скорость этой перестройки обуславливается подвижностью атомов). Таким образом, в начальной стадии процесса частично сохраняется старая решетка с пустотами в тех местах, где находились атомы кислорода (это доказано рентгенографически). Кроме того, образующийся водяной пар удаляется через поры, которые только после окончания восстановления постепенно закрываются в результате диффузионных процессов. Это явление Копельман смог подтвердить пикнометрическими измерениями удельного веса на различных восстановленных порошках, подвергнутых длительному отжигу. Для определения плотности применялись жидкости с различной величиной молекул. Исследования показали, что с увеличением продолжительности отжига плотность отдельных частиц все больше приближалась к плотности литого металла, т. е. поры и пустоты решетки уменьшались и через 15—20 час. почти полностью закрывались. Диаметр пор в техническом восстановленном порошке составляет 15—25 Å. В логарифмическом выражении кривые «увеличение плотности — выдержка при различных температурах» имеют вид семейства прямых, что позволяет вычислить скорость, с которой закрываются поры, и при исследовании при различных температурах подсчитать энергию активации этого процесса. Для этого семейства кривых характерно, что энергия активации (точнее, температурный инкремент) в интервале температур $750 \div 850^\circ$ составляет 8000 кал/г-атом , $850 \div 950^\circ$ — 4000 кал/г-атом и при дальнейшем повышении температуры изменяется незначительно. Это явление Копельман объясняет протеканием двух противоположно направленных и перекрывающихся процессов: процесса закрытия пор и увеличения поэтому плотности и процесса спекания (начала этого процесса), особенно заметного при большой продолжительности отжига. Образование при этом полых агломератов не позволяет определить плотность отдельных частиц; измеряется «кажущаяся плотность», и она, конечно, меньше действительной. Ниже 1000° преимущественное развитие получает первый процесс (закрытие пор); при 1000° оба процесса развиваются в равной степени.

Поведение порошка при прессовании и других видах обработки определяется в основном полученными при восстановлении спекшимися агломератами, поэтому было предложено рассматривать их величину как собственно размер частиц. Перемешивая порошки в жидкостях с высокой диэлектрической постоянной, можно разделить все агломераты, кроме спекшихся, и благодаря этому выявить последние. Подробнее этот метод будет рассмотрен далее (см. стр. 74).

Эти соображения позволяют разъяснить многие отдельные процессы, которые сопровождаются кажущуюся такой простой реакцией



Здесь необходимо указать на обширные работы Хюттига [32], Фрике [33] и Хедвалла [34]. Из этих и других работ можно понять, как некоторые факторы, которые могут быть охвачены общим понятием «предистория материала» (см. стр. 61), влияют на упомянутые выше процессы. Большое влияние оказывают на реагирующее вещество окружающая газовая среда и небольшие загрязнения. Изучение этих вопросов ни в коем случае не может считаться законченным.

На аналогичные темы в последнее время появилось много работ по химии в области твердого тела. Они непосредственно связаны с порошковой металлургией и могут быть описаны здесь лишь вкратце. Форестье [35] изучал влияние адсорбированных газов на реакционную способность твердых поверхностей и пришел к выводу, что каталитическое действие этих газов на реакции в твердом теле тем сильнее, чем больше способность газов конденсации.

Поспехов [36] изучал свойства пирофорных металлов; свойства пирофорных окислов железа исследовал Лиль [37]. Природа пирофорности еще не полностью выяснена. Пирофорные порошки образуются, как правило, при термическом разложении и восстановлении до металлов солей органических кислот (муравьинокислые и щавелевокислые соли). Исследованиями в этой области занимался Лиль. Им было установлено, что порошки, восстановленные даже при сравнительно высокой температуре (500°), все еще пирофорны. Для устранения самовозгорания таких порошков смачивают частицы химически нейтральными жидкостями, например бензолом.

При термическом разложении указанных солей, наряду с металлическим железом, была обнаружена так называемая гамма-закись, которая по составу соответствует формуле FeO , но обладает кристаллической структурой шпинели; она пирофорна и окисляется на воздухе до ферромагнитной Fe_2O_3 . Лиль установил условия, при которых достигается определенная степень восстановления этих солей. Было обнаружено, что муравьинокислое железо восстанавливается легче, чем щавелевокислое железо. Пирофорность порошков Лиль объясняет реакцией между адсорбированным водородом и кислородом воздуха; порошок служит здесь контактной средой.

Рутковский, Разумовский и Глинська [37 а] показали, что весьма тонкий кобальтовый порошок для металлокерамических твердых сплавов может быть также получен из муравьинокислой

соли. Как правило, металлические порошки, полученные из органических солей при низких температурах, характеризуются высоким содержанием кислорода и углерода. Однако, согласно Петрдлику [37 б], если содержание этих примесей не превышает определенного предела, они не влияют на спекаемость порошка. Следует иметь в виду, что в этом случае кислород находится не только на поверхности, но и внутри частиц; в процессе спекания значительное количество кислорода удаляется вместе с углеродом.

Согласно данным Петрдлика, содержание углерода в железе снижается при спекании в значительно большей степени, чем в меди, а содержание кислорода, по-видимому, в меди снижается в большей степени, чем в железе.

Восстановление окислов металлов водородом производится главным образом в электровакуумной промышленности для получения тугоплавких металлов. Этот метод, как правило, слишком дорог для изготовления железного порошка. Сейчас изыскиваются более экономичные способы получения железного порошка с применением более дешевых восстановительных газов, твердых восстановителей и легко доступных окислов железа (прокатная окалина). Работы, проведенные в этом направлении до и во время второй мировой войны за границей, были опубликованы лишь в последнее время («Хеганас» — губчатое железо, метод Каллинга — Реннерфельта — Андерсена, метод «Норск — сталь», метод Виберга и Экалуида). Принципиально новых результатов в этих работах нет.

Бухгольц [22] описывает окислительный обжиг серноокислого закисного железа, получаемого в виде отходов травильных ванн, до окиси железа при одновременной утилизации серного ангидрида и последующем восстановлении окиси железа чугуном. Имеются указания на метод, состоящий в растворении отходов железа в соляной кислоте с последующим восстановлением хлорида железа и возвратом хлористого водорода в систему.

Национальная радиаторная компания в Джонстауне (США) изготавливает железный порошок восстановлением прокатной окалины во вращающихся печах. Этот порошок по своим свойствам равноценен шведскому губчатому железу [24]. Во вращающейся печи особой конструкции восстановленный порошок в достаточной степени охлаждается на пути от зоны восстановления до выхода из печи. Это позволяет осуществлять непрерывный процесс. На том же предприятии изготавливают аналогичный железный порошок восстановлением прокатной окалины водородом в муфельных печах, а также восстановлением прокатной окалины или богатой руды коксом в периодически работающих тигельных печах. Изготовление губчатого железа из прокатной окалины восстановлением при 980° описывает Драпо [38].

Разумовский [38 а] также отмечает, что прокатная окалина может быть восстановлена до железного порошка, пригодного для использования в порошковой металлургии, как водородом, так и углеродом. При этом порошок, полученный восстановлением водородом, содержит только 1% примесей, в то время как при работе с углеродом в конечном продукте содержится от 2 до 3% примесей. Восстановимость окалины значительно ухудшается с повышением содержания кремния.

Шрейтер [38 б] сообщает о переработке на железный порошок футеровки шахтной печи по плавке олова. Этот порошок в оптимальном случае содержит еще около 2,5% остатков тяжелых металлов, 0,6% кремнезема, 0,007% мышьяка и 0,3% серы. Для ряда железокерамических изделий сера не имеет существенного значения, а примеси тяжелых металлов позволяют получать предварительно легированный порошок (см. Производство легированных порошков, стр. 49). Согласно Шрейтеру, для рационального изготовления больших количеств железного порошка необходимо прежде всего измельчать кирпич футеровки до величины частиц менее 0,2 мм. Этот порошок подвергают окислительному обжигу при 1000° в течение 3½ час. в камерных печах; обожженный продукт смешивают с 30% коксика (величина частиц < 0,2 мм). Восстановление ведут в графитовых чашах при 1050° в течение 1 часа в камерной печи. Для восстановления могут быть использованы только древесный уголь и кокс; светильный газ и водород не нашли применения в этом процессе. Получающийся железный порошок тоньше 0,2 мм и характеризуется объемом утряски 55 см³/100 г. Более подробные данные об использовании этого материала и экономические показатели процесса его производства в настоящее время еще не получены.

С экономической точки зрения заслуживает внимания процесс восстановления, который успешно применяется в Румынии. Об этом сообщил Кацдеа [39] на конференции в Граце в 1948 г. Довольно бедные отечественные руды восстанавливают при температуре 850—900° дешевым природным газом (метан); при этом прежде всего необходимо, чтобы отсутствовал избыток метана, так как в противном случае образующийся железный порошок науглероживается.

Следует особо остановиться на двух процессах, получивших развитие в Германии: на процессе RZ, который в настоящее время используется в Германии для получения значительных количеств железного порошка, и на находящемся еще в стадии лабораторных исследований методе восстановления во взвешенном состоянии¹. Этот метод имеет хорошие перспективы.

¹ Указанный метод носит и различные другие названия: обжиг в кипящем слое, вихревое восстановление, струйное восстановление и др.—Прим. ред.

Способ RZ (см. также стр. 28) описан Незером, Штеффе и Шольцем [40]. Расплавленное углеродсодержащее железо распыляют сжатым воздухом, допуская частичное окисление. Процесс проводят таким образом, что образующийся на частицах слой окислы восстанавливается в дальнейшем за счет наличного углерода при обжиге при 950° без подачи воздуха. Таким образом получают высококачественный порошок мягкого железа. Лучшим исходным сырьем для этих целей является штюцельбергеровский чугун или синтетический чугун, получаемый при плавке скрапа в основной вагранке. В США (Джонстаун) «Национальная радиаторная компания» также изготавливает металлический порошок распылением; при этом исходный чугун выплавляют из скрапа и кокса в электрической печи [24].

Метод восстановления во взвешенном состоянии описан Зинманом [41]. Речь идет о применении генератора Вншклера, синтеза по Фишеру — Тропшу и некоторых других промышленных процессов, основанных на принципе поточного движения или вихревого перемещения слоев материала [41 а, 41 б]. При этом происходит восстановление окисленных с поверхности железных порошков. Восстанавливаемый порошок помещают на пористую подику, через которую в печь поступает восстановительный газ. Если размеры печи, пористость и диаметр подины, скорость прохождения, падение давления газа и гранулометрический состав шихты выбраны правильно, то образуется слой, находящийся во взвешенном состоянии.

Этот способ характеризуется рядом значительных преимуществ:

1) восстанавливающий газ имеет одновременный доступ ко всем частицам шихты; температура по всему сечению реакционного пространства благодаря хорошему перемешиванию находящегося в вихревом движении слоя распределена почти равномерно. Этот метод позволяет значительно уменьшить продолжительность нахождения шихты в печи по сравнению со всеми другими методами;

2) постоянное перемещение частиц порошка уменьшает опасность их спекания, поэтому могут быть выбраны более высокие температуры спекания, что также приводит к уменьшению продолжительности восстановления;

3) с помощью соответствующих приспособлений можно значительно сократить продолжительность охлаждения. При определенных обстоятельствах можно перейти к непрерывному производству.

Схема установки показана на рис. 3.

Для изготовления такой печи необходимо произвести технические расчеты и опыты по определению требуемых размеров реакционного пространства, скоростей движения газа и падения

давления, пригодных для восстановления различных порошков. Значительная трудность состоит в том, что гранулометрический состав промышленных порошков колеблется в широких пределах, и поэтому скорости потока, необходимые для получения взвешенного слоя, становятся для тонких фракций равными скоростями уноса частиц с газом. Это требует особых мер предосторожности.

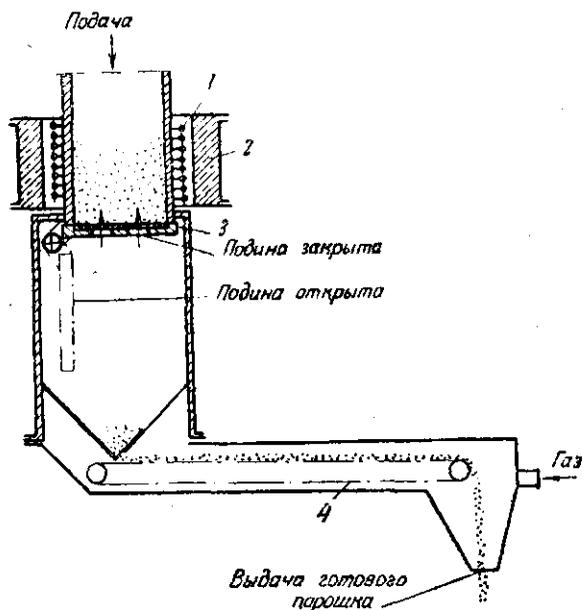


Рис. 3. Схема печи для восстановления порошков во взвешенном состоянии с ленточным транспортером в холодильнике (Зипман):

1 — нагреватель; 2 — изоляция; 3 — пористая пластинка; 4 — транспортер

Зипман подчеркивает, что наиболее рационально восстанавливать порошки по возможности с одинаковой величиной частиц. Поскольку такое требование может быть выполнено только в известной степени, необходимо предусмотреть пылеславливающие устройства. Установка может работать экономично только при условии вторичного использования водорода в круговом процессе. Наконец, для работы с горячим (до 900°) водородом нужны соответствующие материалы. В выступлении Киффера на дискуссии [41] сообщается, что аналогичный процесс используют сейчас во Франции для получения больших количеств тонких порошков.

Получение электролитических порошков

Методы получения электролитических металлов из соответствующих растворов солей известны давно и относятся к периоду начала планомерных исследований электрохимических процессов. В большинстве случаев металлы получали тогда в виде твердых катодных осадков, порошкообразных или особо хрупких. С развитием порошковой металлургии очень скоро началось производство электролитических порошков. Патентная литература по этому вопросу весьма обширна.

Существуют две возможности получения электролитических порошков: либо осаждать осадки в виде нарастающих слоев, которые благодаря выделяющемуся одновременно водороду становятся хрупкими и легко затем измельчаются в порошок, или же вести электролиз так, чтобы на катоде сразу осаждался порошок. Полный обзор процессов получения электролитического железного порошка, известных к 1947 г., дал Гардам [42] на Лондонской конференции по порошковой металлургии. Ближайшей задачей является получение электролитических порошков с заданными свойствами, воздействуя на условия и режим электролиза.

Неизвестный автор [43] сообщает, например, об электролитическом железе (на ртутных катодах), которое по своей способности к прессованию соответствует шведскому губчатому железу, характеризуется сильно дисидритной структурой и обеспечивает получение металлокерамических изделий высокой плотности уже при низких температурах спекания (700°). Величину частиц он не приводит, однако указывает на равномерный гранулометрический состав порошка. Аналогичный процесс при использовании стальных катодов применяется Национальной радиаторной компанией в США [24]. Через определенные промежутки времени катодные осадки снимают и подвергают отжигу. В двух других разработанных в США процессах используют скрап в виде раствора треххлористого железа, из которого электролизом высаживают на катодах из нержавеющей стали железный порошок высокого качества.

Обзор основ электролиза железных порошков и разработанных в последнее время различных методов дает работа Льюнберга [44]. В ней кратко описываются методы Эстелле — Ангель, Кангро, Форда, Такома, Буэль и метод НВА¹. Последний, очевидно, дает наилучшие результаты. Им получают плотные, но легко размальываемые катодные осадки. После размола в шаровой мельнице порошок восстанавливают водородом в печах непрерывного действия, а затем еще раз размальывают. Следует

¹ Начальные буквы наименования фирмы.— Прим. ред.

отметить высокую чистоту порошка и возможность изменять его свойства, варьируя условия обработки.

Два получаемых таким способом сорта порошков стандартизированы: а) стандартный железный электролитический порошок НВА, пригодный для изготовления двукратным прессованием металлокерамических деталей высокой плотности; б) губчатый железный электролитический порошок НВА для изготовления пористых металлокерамических изделий с относительно высоким удлинением при разрыве.

В последние годы продолжается также работа над усовершенствованием электролитических методов изготовления нежелезных порошков. Первое место в этой области занимает электролитический метод получения медных порошков. Друмайлер, Моултон и Путнэм [45] подтвердили известные условия получения порошкообразных осадков меди, как-то: низкая концентрация меди в электролите, низкая температура ванны, высокая плотность тока и частое снятие порошка с катода. Те же условия ведут к попутному выделению водорода и, следовательно, снижают выход по току. Далее было установлено, что скорость осаждения порошка наибольшая при концентрации серной кислоты в ванне 100 г/л. Кажущаяся плотность порошка тем больше, чем ближе условия его осаждения к условиям, необходимым для получения плотных осадков. Это объясняется тем, что перечисленные свойства зависят от размеров и формы частиц; быстро осаждающиеся сферические частицы, имеющие наибольшую кажущуюся плотность, получают при высокой концентрации меди в ванне. Наиболее благоприятными условиями электролиза оказались: температура ванны 40°, плотность тока около 8 а/дм², концентрация меди 12—31 г/л (оптимально) и серной кислоты 90—200 г/л. Хотя концентрация меди довольно высока, количество попутно выделяемого водорода незначительно. Дисперсность порошка, по утверждению авторов, возрастает со снижением температуры и концентрации ванны, а также, как ни странно, с уменьшением плотности тока. Брафман [46] пришел в основном к тем же выводам. Однако он установил, что размер частиц порошка уменьшается с повышением плотности тока.

Кайзер, Павлек и Рейхель [46 а] использовали электролитические медные порошки для изготовления проволоки с очень высокой электропроводностью, в связи с чем они особенно тщательно исследовали возможность рафинирования при порошкообразном выделении меди. Оказалось, что эта возможность ограничена. Для порошкообразного выделения меди из кислого раствора требуется высокая плотность тока, превышающая ее предельные значения, при которых одновременно образуется водород. Вследствие перенапряжения достигается потенциал выделения примесей, осаждающихся с медным порошком.

Кроме меди, все больше других металлов изготовляют в виде порошков электролизом. Заслуживает упоминания, в частности, электролитическое изготовление цинковой пыли (Экарлт [47]).

Рутковский, Разумовский и Глинска [37 а] сообщают об электролитическом изготовлении кобальтовых порошков. При присадке электролитического кобальта к карбиду вольфрама изделия из твердых сплавов получают меньшей плотности, по достижению твердыми.

Различные теоретические вопросы электролиза металлов освещены в работе Ибля и Трюмплера [47 а]. Выделение металлов в виде порошков обычно начиналось по достижении некоторой предельной плотности; эта плотность в первом приближении пропорциональна концентрации электролита.

Во всех случаях произведение $i\sqrt{t}$ (i — сила тока, t — время до начала выделения порошка) для ионов одного вида будет постоянным. При постоянной плотности тока t соответствует времени (скорости) перемещения ионов, вычисленному, согласно закону диффузии, по Зонду. Оно сокращается при использовании присадок. Эти же закономерности действуют и в случае вертикальных электродов, пока плотность тока достаточно высока.

Все большее значение в последнее время приобретает получение порошков тугоплавких металлов методом электролиза расплавов. По сообщению Кроля [48], этим способом теперь изготовляют большое количество вольфрамовых и молибденовых порошков; однако изготовление этим методом порошков титана связано с известными трудностями. Метод применим также для получения хрома, тантала, ниобия и тория. Основная трудность метода заключается большей частью в конструкции соответствующих электролитических ванн. Торий, по Мейстеру [49], получают в порошкообразном состоянии электролизом фтористокалиевого тория в ванне с хлористым натрием и хлористым калием.

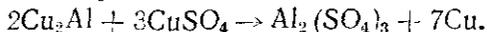
Фирма Horisons Ltd. [49 а] недавно значительно усовершенствовала промышленный способ получения электролитического циркония и титана из расплава в порошкообразном состоянии. Важнейшее условие успешного применения этого способа — полное отсутствие кислорода и влаги. Для этого установку помещают в вакуумную камеру, во время электролиза ее наполняют защитным газом — весьма тщательно высушенным и освобожденным от кислорода аргоном. Используемый электролит (при получении циркония — фтористый калий, фтористый цирконий и поваренная соль) и все внутреннее пространство установки подогревают в вакууме. Расплав находится в угольном тигле, который служит анодом. Катодом служит стальной лист с устойчивым к действию хлора никелевым стержнем. Нагрев ведут перемен-

ным током с помощью угольного сопротивления. Для получения циркония работа ведется при $800\text{--}850^\circ$ и плотности тока $250\text{--}400\text{ а/дл}^2$; при этих условиях получают кристаллы циркония большой чистоты с содержанием менее $0,05\%$ С и $0,05\%$ О₂. В последнее время стали получать электролизом расплавленных солей такие порошки, для которых известны и другие способы изготовления. Так, например, Клязинг и Зауэрвальд [50] сообщают о получении железного порошка из системы $\text{FeCl}_3\text{—NaCl}$, имеющей легкоплавкую эвтектику (температура плавления 158°). Особенно хорошие результаты достигаются при использовании в качестве ванны для электролиза Н-образных трубок с вращающимися катодами и железными анодами. При правильном выборе исходных материалов можно добиться получения очень чистого железного порошка. Увеличение силы тока и числа оборотов катода способствует образованию дендритных осадков. С повышением температуры производительность установки падает, особенно при применении угольных анодов. Трудности, с которыми сталкиваются при применении этого способа, вызваны прежде всего недостаточным знанием влияния условий электролиза и материала анода на свойства получаемого порошка. Пока оптимальные условия установлены только для специальных случаев. Следует приветствовать стремление Ма Чук-Чинга [51] установить общие закономерности. Произведенные им в угольных тиглях с угольными анодами опыты показали, что порошки тем крупнее, чем выше температура и тем тоньше, чем больше плотность тока и выше концентрация загрязнений в ванне. Ма Чук-Чинг приводит для объяснения этой зависимости теорию, в основу которой положено утверждение, что на катоде из паров щелочного металла образуется пленка. Наличие этих паров и вызываемая ими поляризация доказаны. Пары стимулируют образование зародышей кристаллов; их плотность тем выше, чем ниже температура и выше плотность тока. В соответствии с этим при низкой температуре и высокой плотности тока получаются более тонкие, а в обратном случае более крупнозернистые порошки. Нерастворимые загрязнения ванны также могут вызывать усиленное образование зародышей кристаллов. Для выделения тантала, вольфрама, ниобия и тория были использованы расплавы солей, содержащие бораты, хлориды, фтористые соединения и фосфаты.

Андрие [52] также описал изготовление порошков электролизом расплава и привел ценные указания о составе ванны и правильном проведении процесса.

Следует назвать еще два метода, которые можно рассматривать скорее как методы восстановления, но которые, однако, включены в этот раздел вследствие внешней аналогии с электролитическими методами. Речь идет о связывании растворенных

металлических ионов путем присадки неблагородных металлов. Пельцель [53] описывает восстановление ионов в растворе сульфата меди с порошкообразными богатыми медью сплавами алюминия, магния или цинка. Реакция для сплава меди с алюминием проходит по следующей схеме:



Эта реакция, однако, прекращается после покрытия мелких частиц сплава слоем меди. Пельцель исследовал ход реакции и влияющие на нее факторы. Он выяснил, что можно изменить состав получаемых порошков (не являющихся чисто медными), изменяя размеры частиц восстанавливающего металла.

Рутковский [53 а] изготовил этим способом порошок серебра, осадив его из водного раствора нитрата серебра; восстановителями служили различные металлы. Оказалось, что осаждение происходит быстрее всего при применении свинца или меди и медленнее всего при применении алюминия или цинка, в то время как железо вызывает среднюю скорость реакции. Рутковский, кроме того, получил серебряный порошок обычным электролитическим путем. Он исследовал влияние катодной плоскости тока (2,5—15—30 a/dm^2), степени перемешивания и температуры электролита, а также различных присадок (стлярный клей и др.).

Другие химические методы производства металлических порошков

Карбонильным методом в Германии изготавливают большое количество железных порошков. Карбонильное железо имеет особое значение в электротехнике. Резюмирующий доклад о карбонильных порошках сделал на лондонской конференции в 1947 г. Пфейль [54]. Над выяснением некоторых основных проблем карбонильного метода работал Поспехов [55]. Отсутствие карбонильных соединений, соответствующих низким валентностям железа и никеля, Поспехов объясняет промежуточным образованием полимерного соединения $(\text{CO})_n$. Технические сведения об изготовлении карбонильных порошков, по данным патентов, приведены в испанской работе [56]. В ней подчеркнута, что соответствующим ведением процесса можно получить различные сорта железных порошков.

В начальной стадии развития находится метод, использующий ртуть для получения металлических порошков. Как известно, многие металлы растворяются в ртути или по крайней мере образуют тонкую суспензию. После дистилляционной отгонки ртути эти металлы остаются в виде мелких частиц и большей частью пирофорны, поэтому для порошковой металлургии представляют интерес все работы, посвященные амальгамам металлов [57—61].

Недавно Калош [61 а] описал получение в лабораторных условиях порошков железа, никеля, марганца, хрома и кобальта. Калош останавливается прежде всего на теоретических основах электролиза с ртутными катодами, а также на определении гранулометрического состава и формы частиц изготавливаемых порошков.

Хоун [57] подчеркивает, что в зависимости от содержания ртути из амальгамы можно получить после выделения ртути как порошки, так и компактные металлокерамические изделия. Этот же способ позволяет получать легированные металлические порошки.

Получать амальгамы можно различными путями: электролизом растворов солей металла на ртутном катоде или непосредственным растворением металлов в ртути. Ввиду своих магнитных свойств очень интересны «амальгамы» железа, так как железо не растворяется в ртути, а образует суспензии. Исследование этих свойств «амальгамы» железа провел Павлек [58]. Он выяснил, что независимо от того, образует ли соответствующий металл соединение с ртутью или же ртуть служит только средством образования суспензии, после ее отгонки остаются пирофорные порошки железа, обладающие свойствами постоянных магнитов. Многие «амальгамы» позволяют исследовать коллоидальный характер тончайших порошков [59] (см. стр. 47). В последнее время Лиль [60] подробно исследовал «амальгамы» железа, кобальта, никеля и марганца. Он изучил растворимость этих металлов в ртути, а также образование и устойчивость соответствующих соединений и суспензий ртути. В другой работе Лиль и Цемш [61] описали исследования каталитических порошков, полученных из амальгам. Растворы солей были подвергнуты электролизу с ртутным катодом, а ртуть затем была отогнана при пониженном давлении в струе водорода при температуре 320°. Кобальтовый порошок был изготовлен также разложением амальгамы на воздухе. Никелевые порошки оказались неактивными; активность кобальтовых порошков зависит от способа их изготовления.

Гидридные методы применяют главным образом для изготовления порошков тугоплавких металлов — урана, тория, циркония и титана. Из окислов металлов и гидрида кальция получают гидриды соответствующего металла и затем разлагают, нагревая большей частью в вакууме. Такой способ даст исключительно чистые порошки [62].

Чинотти и Рогерс [63] сообщают подробности изготовления урановых и ториевых порошков из металла и водорода. Они установили, что скорость реакции образования гидрида урана во многом зависит от структуры поверхности металла, парциального давления водорода и температуры смеси. Максимальная скорость

реакции лежит при 225° . Нужно учесть, что реакция протекает с большим выделением тепла; для контроля скорости реакции и возникающего при реакции нагрева необходимо регулировать подачу водорода. Давление водорода, при котором реакция прекращается, Чиотти и Рогерс ставят в зависимость от величины, обратной значению абсолютной температуры. Разложение гидрида происходит тем быстрее, чем ниже парциальное давление водорода по сравнению с равновесным. Распад начинается при атмосферном давлении и температуре 430° . На практике же работают в вакууме при значительно более низкой температуре. Реакция резко эндотермична.

Для тория условия значительно сложнее благодаря существованию двух гидридов ThH_2 и ThH_x (x , вероятно, равен 3,75 или 4,00). Процесс получения порошка тория гидридным методом Чиотти и Рогерс делят на четыре следующие ступени:

- 1) образование гидрида при $600-650^{\circ}$;
- 2) образование более высокого гидрида при температуре ниже 320° ;
- 3) разложение этого гидрида при температуре более 500° ;
- 4) разложение гидрида в вакууме при 700° .

Очевидно, для полного образования гидрида, а также для безупречного его разложения, всегда необходимы две ступени.

В указанной работе даны практические указания для получения гидридов в лабораторных условиях. Для получения особенно тонких порошков можно размалывать более крупные металлические порошки, несколько раз повторять операцию образования и разложения гидридов, или же размалывать хрупкий гидрид в атмосфере водорода в шаровой мельнице особой конструкции.

Обзор литературы, посвященный гидридам металлов, дает Гибб [64].

Пока еще трудно сказать, найдет ли гидридный метод, подобно электролитическому, применение при получении других металлов, кроме тугоплавких. Но это вполне вероятно, особенно после серьезных исследований образования устойчивости и разложения гидридов металлов [65].

Производственное получение гидридов металлов в больших масштабах описано Цабелем [66].

Предложен ряд специальных методов получения порошков тугоплавких, а также некоторых других металлов. Стодарт и Писц [67] описали, например, экспериментальную установку для очистки тетрахлорида титана (о восстановлении титана металлическим магнием в атмосфере гелия можно найти подробные данные в сборнике по титану [68]). Аналогичный метод может быть применен при изготовлении порошков тантала и ниобия [69]. Изготовление порошков циркония методом хлоридно-магниевого восстановления рассмотрено в работе Кроля и сотрудников [70].

Из циркониевого песка восстановлением графитом в дуговой электропечи изготавливают карбид циркония, который хлорируют. Очищенный хлорид восстанавливают металлическим магнием в газовой фазе.

Разновидность такого же метода описывает Мейстер [49]. Здесь исходным материалом является четырехиодистый цирконий, который разлагают на нагретой циркониевой проволоке, а затем восстанавливают магнием. Иногда в качестве восстановителя предпочитают кальций. На это указано в работе Либиен-дала и Ренчлера [71]; там же сопоставлены различные возможности изготовления порошков циркония.

Рутковский [71 а] исследовал возможность изготовления оксида циркония из силиката циркония и влияние предварительной обработки на свойства конечного продукта. Окисел циркония восстанавливают магнием в атмосфере водорода; полученный порошок циркония после очистки содержит около 92% циркония (главные примеси — кремний, магний и железо). Описанный способ сразу дает порошкообразный материал. В этом его преимущество. Получаемый же другими способами губчатый или компактный металл нужно размалывать, что связано с большой опасностью самовоспламенения. Рутковский привел также термодинамические соображения о ходе магнетермического восстановления и рассчитал его свободную энергию при атмосферном давлении для различных температур. В этом труде содержатся также теоретические данные о самовоспламеняемости порошка циркония, энергии активации сгорания и ее зависимости от размеров частиц порошка. Наконец, отмечены опасности и необходимость предохранительных мер при промышленном изготовлении циркония.

Литература по изготовлению порошков титана и циркония собрана в работе Вормера [72].

Употребительный метод изготовления порошков легких металлов (порошок магния) и тугоплавких (вольфрам, молибден) описан Лотье [73]. Речь идет о восстановлении солей или окислов соответствующих металлов в вакууме с помощью натрия или калия.

Щелочной металл получают в результате реакции обмена щелочной соли, например хлорида калия, с карбидом кальция. В качестве примера приводится получение порошка бериллия из фтористого бериллия, фтористого калия и карбида кальция при 400—450° и 0,1 мм рт. ст. Процесс дает возможность получить порошок бериллия чистотой 99% при извлечении металла из исходных материалов около 90%. Этим способом можно также получить и легированные порошки, если правильно подобрать исходную смесь солей.

В последнее время в США были разработаны новые спосо-

бы обогащения бедных руд. При этом металл получают в виде порошка гидрометаллургическим путем, выщелачивая, окисляя и восстанавливая в автоклавах. По этому же принципу перерабатывают медные, латунные и бронзовые отходы и лом этих металлов, получая 99,9%-ные медь, цинк и олово. Техническое применение таких методов описано Ределем [73 а]. Руды сперва выщелачивают кислым или щелочным способом под давлением и при повышенной температуре, затем полученные растворы окисляют воздухом или кислородом (чаще всего после охлаждения) и восстанавливают водородом или окисью углерода под давлением при повышенной температуре и в присутствии катализаторов. Редель описывает различные пути получения таким способом кобальта и никеля, а также меди (из латуни и бронзы). Описанные методы дают очень чистые легированные и нелегированные металлические порошки. Затраты составляют, видимо, лишь 50% от сумм, затрачиваемых при обычной металлургической плавке, для которой металл дополнительно измельчают. Если такую технологию и нельзя механически перенести на заводы Европы [73 б], то все же процессы гидрометаллургии заслуживают внимания по крайней мере в области производства металлических порошков.

Изготовление специальных порошков

Все большее значение приобретает изготовление специальных порошков заданного состава и свойств для точно определенных технических целей. Из числа таких специальных порошков можно отметить карбиды твердых сплавов, ультратонкие магнитные порошки и легированные порошки для электротехнических целей или химической промышленности (катализаторы).

Порошки карбидов

Изготовление карбидов занимает особое место в порошковой металлургии; им посвящена специальная глава нашей книги (см. гл. XIII). В этом же разделе мы остановимся лишь на изготовлении порошкообразных карбидов. Об уровне развития в этой области до 1947 г. было доложено на конференции в Лондоне. В частности, Броулли, Гич и Райн [74] сообщили о разработанных в Англии методах изготовления карбидов и двойных карбидов вольфрама, титана и тантала, а также о деталях промышленных способов производства.

Трапп, Берри, Бурден, Оливер и Райн [75] сообщили о работах, проводившихся в Германии с 1939 по 1945 г. Развитие здесь шло по пути конструирования вертикальных трехфазных печей, работающих при температуре 2500° и позволяющих осуществлять непрерывный процесс [76]. Фаттингер [77] указывает

на новый способ изготовления порошков карбидов, по которому углерод и металлические компоненты используются в твердой форме, но одновременно через рабочую камеру пропускают с постоянной скоростью газ, играющий роль катализатора при образовании карбида. Для титана наилучшей оказалась атмосфера, содержащая четыреххлористый углерод; она способствует промежуточному образованию тетрахлорида титана, так что реакция с углеродом может происходить в газовой фазе. Этим устраняются оба основных недостатка прежних методов, а именно: а) в случае твердого углерода — образование твердых растворов карбида титана и двуокиси титана; б) в случае применения углеродсодержащих газов — неподдающееся контролю науглероживание. Водород и четыреххлористый углерод в соотношении 8 : 1 прогоняли через коксовый фильтр, имеющий температуру реакционной смеси, при которой он может отдавать газовой смеси недостающий или воспринимать от нее избыточный углерод. Так как выпадение углерода происходит в газовой фазе, то содержание в газе этого элемента крайне важно. Температура реакции 2200—2300°. Таким образом, ускоряется образование карбида и удается получить карбид титана, в котором содержание химически связанного углерода соответствует стехиометрическому составу. Получаемый карбид титана очень хрупок и легко измельчается в тонкий порошок. Так как кислород препятствует ходу реакции, то не рекомендуется применять двуокись титана или металлический титан, на котором всегда имеется окисная пленка; наиболее целесообразно применять гидрид титана.

При обсуждении рассматриваемой работы выяснилось, что в последнее время Хюттигу [77] удалось получить порошок карбида титана другим способом. Он использовал двуокись титана в неустойчивой модификации анатаза (изготавливаемого из сульфата титана путем гидролиза), которая при температуре около 1300° превращается в устойчивый рутил и образует при реакции с углеродом карбид титана стехиометрического состава. Эта реакция служит примером использования в порошковой металлургии принципа Хедвалла.

Рутковский, Разумовский и Глипська [37 а] пытались извлечь порошок карбида вольфрама из отходов производства твердых сплавов. Однако, как выяснилось, карбиды вольфрама, полученные сплавлением этих отходов (лома) и содержащие цинк, не пригодны для изготовления на их основе высококачественной продукции.

Ультратонкие порошки

Для изготовления обычных металлокерамических изделий не требуются исключительно тонкие порошки. Брикетты из бо-

лее грубых порошков и смесей различных фракций имеют большую плотность, чем из тонких порошков. Труды Хонда [78] и позднее Нееля [79] обратили внимание на ультратонкие железные порошки. В частности, Неель указал, что эти порошки (см. стр. 62) можно использовать для изготовления постоянных магнитов. Он провел исследования в области изготовления и изучения свойств ультратонких порошков. Результаты первых работ были подытожены Штэйницем [80]. Он считает метод восстановления органических соединений железа и карбонильный метод лучшими производственными методами. Этими методами можно получить также легированные порошки. Огромное значение ультратонких порошков для изготовления постоянных магнитов видно из работы Даниэля [81]. В последнее время магнитными свойствами материалов, полученных восстановлением органических соединений, занимался также Лиль [82] (см. стр. 54). Исследования таких порошков и применение затруднены их пиррофорностью, зависимость которой от размера частиц и условий изготовления еще не вполне ясна (см. стр. 33).

При изготовлении и применении ультратонких порошков часто возникают трудности; вследствие значительного увеличения поверхности между частицами проявляются различные силы, мешающие правильно определить основные характеристики порошка (размер, удельную поверхность, пористость, активность, кажущуюся плотность и пористость частиц). В специальной литературе, однако, часто обращаются именно к этим характеристикам: на них можно непосредственно влиять при изготовлении порошка и они обуславливают большую часть практически важных свойств порошка (прессуемость, сплываемость, адсорбцию, электрические и магнитные свойства, частично каталитическое действие). При пользовании специальной литературой нужно учитывать, что данные о названных величинах, приводимые различными авторами, не всегда сравнимы между собой. Приводимые значения во многом зависят от принятых методов исследования; к тому же способы обозначения не всегда унифицированы.

Следует принципиально различать:

- 1) «первичные» или «мозаичные» блоки, которые обнаруживаются только при рентгенографическом исследовании в виде когерентных рассеянных областей;
- 2) «монокристаллы» в металлографическом смысле, состоящие из блоков мозаики (по Зауэрвальду [82 а], «первичные частицы»);
- 3) поликристаллические частицы, названные, по Зауэрвальду, «вторичными частицами».

Если говорят «частица порошка» без более точных указа-

ний, то под этим можно подразумевать «вторичную» или «первичную» частицу или даже мозаичный блок. Только в последнем случае размер частицы, измеренный рентгенографическим способом, может совпадать с размерами, полученными другими способами. Моно- или поликристаллические частицы могут в процессе изготовления порошка вследствие дополнительных влияний (сцепление и спекание при восстановлении, влияние магнитного поля) сложиться в более или менее прочные агломераты больших размеров.

Для полной характеристики порошка должны быть известны величина мозаичного блока, размер кристаллитов, их количество в каждой вторичной частице и способность к образованию агломератов. Такие характеристики до сих пор обычно не приводились, так как этого рода измерения связаны с большими издержками. Классификация «размеров частиц» по указанной выше схеме не может быть проведена однозначно. Так, например, если определять частицы восстановленного порошка вольфрама методом седиментации суспензии порошка (см. [146], стр. 74), то результат будет зависеть от диэлектрической постоянной суспензионной жидкости, так как при образовании агломерата действуют электрические силы. Если, например, принять размер частицы, получаемый при осаждении порошка в жидкости с высокой диэлектрической постоянной ($\epsilon > 25$), за размер вторичной частицы, то можно вычислить, что агломераты в среде с низким ϵ (например, в воздухе) будут состоять в среднем из 20 единиц. При таких измерениях вследствие большого числа накладывающихся друг на друга влияний часто получаются большие погрешности. Поэтому в практике удовлетворяются указанием «действительного» размера частицы, представляющего условную меру применимости порошка для определенного назначения.

Под этим углом зрения следует рассматривать все приводимые в специальной литературе значения «размеров» частиц и связанные с ними другие характеристики порошков (удельная поверхность, пористость и т. д.). Это особенно относится к тонким порошкам субмикронных размеров.

Легированные порошки

Необходимо отметить, что в последние годы стремятся получать непосредственно легированные порошки и притом возможно более тонкие. В то время как изготовление подобных порошков механическим путем (размол), кроме порошков из очень вязких сплавов, не представляет особых затруднений, использование обычных методов распыления для изготовления легированных порошков требует некоторых специальных при-

способлений. Цель метода изготовления легированных порошков в промышленности — уменьшить значительные затраты энергии на расплавление и последующее механическое измельчение сплава.

Изготовление легированных порошков методом распыления описывают де Кок и Уотерман [83]. Компоненты в соответствующем соотношении вводят в виде проволоки в распылитель и расплавляют в кислородно-ацетиленовом пламени. Расплав тут же разбрызгивают под давлением в жидкость, причем для получения более тонких порошков распылитель устанавливают перпендикулярно к поверхности жидкости.

Другой метод заключается в распылении расплава через сито в длинный цилиндр с воздушным охлаждением. При этом важно, чтобы частицы быстро охлаждались до соприкосновения друг с другом. Этот метод был разработан для получения металлических катализаторов. Правда, получаемые методом распыления порошки вследствие своей гладкой поверхности мало активны, поэтому их дополнительно обрабатывали, окисляя гипохлоритом натрия с последующим восстановлением.

Распылительная установка для порошков стали марок SAE 1015, SAE 1095, SAE 4620 и нержавеющей хромоникелевой стали 18/8 описана Баттеном [101] и в анонимной работе [101 a]. Жидкая сталь проходит через сопло из силиката циркония и распыляется водой, поступающей под напором центробежной силы из 16 отверстий сосуда, вращающегося со скоростью 6000 об/мин. Осаждающийся на дне порошок осушают и обогащают. Четырех-пятичасовой отжиг обеспечивает восстановление и смягчение порошка. После охлаждения порошок рассевают на желаемые размеры частиц. Частицы порошка имеют сферическую форму, что позволяет применять при прессовании автоматическую подачу через бункерные приспособления. Этим же определяется также высокий насыпной вес и малая степень сжатия. Метод запатентован фирмой Берк и Ко.

Та же фирма изготовила, вероятно на такой же установке, хромоникелевый нержавеющей порошок стали типа 18/8 с 2—3% кремния, о чем сообщают Гробе и Роберте [101 б], [101 в]. Вследствие малого содержания кислорода и благоприятной формы частиц порошок лучше прессуется, чем применявшиеся раньше нержавеющей стальные порошки (насыпной вес 2,9 г/см³, хорошая текучесть). Об обработке этого порошка см. гл. VIII.

Легированные порошки пытались получить также и электролитически. Мюллер и Крайнер [84] изготавливали таким путем различные медные сплавы. Сначала доводили электролит до нужного соотношения металлических ионов, а затем растворяли в нем в том же соотношении аноды из чистых компонентов,

регулируя силу тока для каждого анода независимо. Количество металла, растворенные анодами и осевшие на катоде, находятся между собой в том же соотношении, что и их эквивалентные веса. Поэтому отношение весов V обоих компонентов сплавов можно вычислить:

$$V = \frac{A_1 i_1}{A_2 i_2}, \quad (16)$$

где A — эквивалентный вес компонента;
 i — сила тока на аноде (плотность тока не указывается).

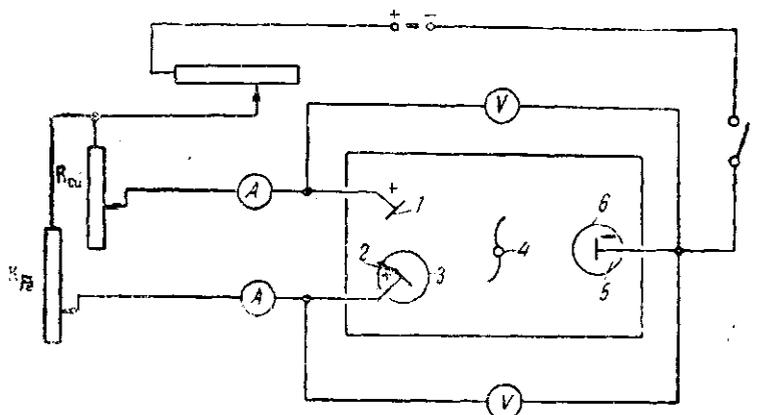


Рис. 4. Схема электролитической установки с «управляемыми электродами» для получения тонких смесей порошков железа и меди (Хюттиг и Махеншалк):

1 — медный анод; 2 — железный анод; 3 — диафрагма; 4 — мешалка;
 5 — катод; 6 — ловушка

Составные части сплава x_1 и x_2 в % определяются из уравнений:

$$x_1 = \frac{100i_1 A_1}{i_1 A_1 + i_2 A_2} \quad (17 a)$$

$$x_2 = \frac{100i_2 A_2}{i_1 A_1 + i_2 A_2}. \quad (17 б)$$

Полученные сплавы гомогенны и так как они далеки от структурного равновесия, то особенно активны. Авторы подчеркивают, что, как правило, выделить осадок в виде порошка легче, чем плотный осадок.

Хюттиг и Махеншалк [85] применили описанный метод для изготовления порошка. На рис. 4 показана электрическая схема установки. Авторы изготовили очень тонкие порошкообразные смеси таких веществ, которые при низких температу-

рах образуют сплавы, как например железо-медь. Когда эти вещества находятся в форме достаточно мелких порошков, они приобретают необычные свойства (см. стр. 54). Результаты исследований представлены в табл. 1.

Данные таблицы показывают, что задача совместного осаждения порошков была решена. На условия осаждения можно влиять, меняя силу анодного тока. Конечно, обеспечение воспроизводимости заданного состава сплава при повторных опытах, по-видимому, представляет известные трудности. Наивысшее достигнутое содержание железа составляло 80%. Твердость металлокерамических изделий, изготовленных из порошков с содержанием железа 75%, значительно выше твердости изделий из порошков того же состава, полученных механическим смешением порошков компонентов. Хюттиг и Махеншалк приводят интересные подробности о свойствах и использовании порошков, снимаемых с катода, которые очень активны и легко взаимодействуют как с атмосферой, так и с электролитом.

Об электролитическом осаждении хрупких сплавов, легко измельчаемых в порошок, сообщает Рауб [86]. Он исследовал системы медь — висмут и медь — сурьма, работал без «управляемых электродов» и растворял желаемые количественные соотношения солей в цианистых электролитах. В результате состав осадка изменялся в зависимости от длительности осаждения.

Восстановление более благородных металлов из растворов, примененное Пельцелем [53] для получения медных порошков, пригодно также для изготовления порошков из сплавов благородных металлов. Хунд изготовил таким методом порошки из сплавов серебро-ртуть [87], серебро-золото [88] и золото-ртуть [89]. Он смешивал сначала нитраты металлов в нужном соотношении, а затем при комнатной температуре с перемешиванием добавлял вместе (одной струей) едкий натр и формальдегид с заданным избытком. Полученные порошки «сплавов» очень тонки и чисты; измеренные периоды решеток соответствуют величинам, приводимым в литературе.

Подобные порошки представляют интерес для металлографических исследований, поэтому Хунд попытался получить также такие «сплавы» неблагородных металлов (железа и никеля) при температуре ниже точки плавления [90]. Это удалось в результате совместного осаждения солей щавелевой кислоты, которые в любом соотношении образуют друг с другом растворы, разложение и восстановление которых может быть достигнуто при 350°. Порошки очень чисты по остаточному содержанию углерода и кислорода. Так как Лиллю [82] не удалось получить таких хороших результатов, то следует предположить, что здесь действуют какие-то дополнительные факторы, например при восстановлении окисла — количество используемого ма-

Условия опытов и результаты изготовления тонких железо-медных порошковых смесей электролитическим путем с применением «управляемых электролов» (по Хюттигу и Махеншалку)

Таблица 1

№ опыта	Состав электролита	Железный анод		Медный анод		Катод		Напряжение, в		Содержание железа		Характеристика
		a	d _a	a	d _a	a	d _к	Fe	Cu	по расчету	фактическое	
1	0,45 г CuSO ₄ 9,55 г FeSO ₄ 2 см ³ H ₂ SO ₄ 400 см ³ H ₂ O	0,9	4,7	0,05	0,25	1,0	10	25	19	94,35	79,30	Осадок из серебристо-черного железа, который покрывается красной медью; агломераты; средний размер зерна 2 мк
2	0,80 г CuSO ₄ 9,14 г FeSO ₄ 2 см ³ H ₂ SO ₄ 400 см ³ H ₂ O	0,9	4,5	0,1	0,5	1,0	10	17,4	16,6	89,3	76,6	Первоначальный игольчатый осадок сменяется губчатым
3	1,86 г CuSO ₄ 8,2 г FeSO ₄ 2 см ³ H ₂ SO ₄ 400 см ³ H ₂ O	0,8	4,0	0,2	1,0	1,0	10	9	8	77,8	51,4	Величина зерна от 2 до 8 мк; агломераты до 150 мк
4	2,88 г CuSO ₄ 7,12 г FeSO ₄ 2 см ³ H ₂ SO ₄ 400 см ³ H ₂ O	0,7	3,5	0,3	1,5	1,0	10	13,3	12,2	67,2	9,5	Равномерный губчатый осадок
5	3,74 г CuSO ₄ 6,26 г FeSO ₄ 2 см ³ H ₂ SO ₄ 400 см ³ H ₂ O	0,6	3,0	0,4	0,2	1,0	10	11,8	12,4	56,8	2,16	Осадок в виде губчатого порошка
5	4,74 г CuSO ₄ 5,26 г FeSO ₄ 2 см ³ H ₂ SO ₄ 400 см ³ H ₂ O	0,5	2,5	0,5	2,5	1,0	10	4,9	5,4	46,7	Следы	Осадок чистого желто-красного медного порошка

териала и вес садки. Нет ясного представления и о влиянии предварительного разложения солей щавелевой кислоты в азоте. Особые физические свойства получаемых при этом ультратонких порошков уже были отмечены (см. стр. 47). Хотя рентгенографическое исследование, по мнению авторов, и свидетельствует об образовании безупречного сплава, все же остается неясным, аналогичны ли остальные физические свойства этих порошковых сплавов свойствам литых сплавов. В этом отношении, согласно данным Роштокера [91], результаты магнитных и рентгенографических измерений не всегда совпадают.

Для порошковой металлургии представляют также интерес работы Лиля [92, 93] и Ринеккера [94] над исследованием катализа. Во второй работе Лиль показал, что при восстановлении смесей солей при возможно более низкой температуре обычно получают мелкозернистые легированные порошки. Соли, а также промежуточные соединения (окислы), образующиеся в процессе восстановления, должны быть для этого изоморфны. Исследованные Хундом [90] железные и никелевые соли щавелевой кислоты вполне соответствуют этим условиям и поэтому были использованы также и Лилем. Кроме них он исследовал муравьинокислые соли, которые также удовлетворяют указанным требованиям.

Другая работа Лиля [92] посвящена влиянию условий изготовления никелевых и кобальтовых порошков на их каталитические свойства. Свойства никелевых и кобальтовых порошков зависели от того, каким путем получен муравьинокислый никель: растворением карбоната никеля в муравьиной кислоте или кристаллизацией муравьинокислого никеля из раствора муравьиной кислоты. По мнению Лиля сплав [93] всегда образовывался полностью, если исходными продуктами были смеси солей. Ринеккер [94] установил, что сплав с наивысшими свойствами образуется тогда, когда получаемые промежуточные соединения изоморфны. В противном случае твердые растворы образуются весьма различно в зависимости от условий проведения опыта. В легированных медноникелевых порошках, например, изготовленных при быстром выпаривании и прокаливании растворов нитрата с последующим восстановлением, обнаруживалась значительная доля свободных чистых компонентов, в то время как из совместно осажденных карбонатов получались безупречные сплавы. Метод совместного осаждения солей щавелевой кислоты с последующим их восстановлением был применен также Хюттигом и Видмайером [95] для производства тонких порошковых смесей медь-железо, о которых уже упоминалось на стр. 52. Такие порошковые смеси значительно тоньше, чем смеси, получаемые методом электролити-

ческого осаждения [85], и их свойства приближаются к свойствам твердых растворов. Следует отметить, что при увлажнении порошков бензолом для предотвращения самовоспламенения наступало науглероживание. Другими исследователями это явление ранее не отмечалось.

Хюттиг, Видмайер и Коберштейн [96] распространили в последнее время исследование тонких порошковых смесей на систему серебро — вольфрам, имющую большое значение для материалов, идущих на изготовление контактов. Предназначенные для восстановления смеси солей сначала осаждали нитратом серебра из растворов вольфрамата натрия при различных значениях pH. Высокое содержание серебра (82,5% в конечном продукте) было получено благодаря присадке к раствору вольфрамата до осаждения карбоната аммония. В этом случае в осадок одновременно выпадал вольфрамат серебра и карбонат серебра. Для получения тонких порошков серебро-вольфрам различного состава были использованы, кроме того, следующие возможности: осаждение растворов вольфрамата путем присаживания нитрата серебра и соляной кислоты, причем одновременно осаждались хлорид серебра, вольфрамат серебра и вольфрамовая кислота; заливка расплавленной смеси нитрата серебра и вольфрамовой кислоты в воду с последующим механическим измельчением.

В каждом из этих случаев восстановление происходило в атмосфере водорода при сравнительно низких температурах. Оказалось, что для промышленного использования первый из названных методов не пригоден, так как обеспечивает содержание серебра максимум лишь до 53%. Хюттиг и его сотрудники исследовали также и зависимость состава осадка, размеров частиц конечных продуктов и других свойств получаемого порошка от условий изготовления, в особенности от кислотности pH раствора. Размеры частиц серебровольфрамовых порошков лежали между $5 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ см, т. е. примерно в десять раз меньше величин, приводимых в литературе для композиций серебро-вольфрам. Эти «серебряные вольфраматы» ведут себя при восстановлении как смесь из чистого окисла серебра и чисто вольфрамовой кислоты. Так как окисел серебра большей частью восстанавливается при 140° , а вольфрамовая кислота только с 620° , то неизбежно наступало частичное разделение смеси. Попытки снизить температуру восстановления вольфрамовой кислоты, применяя ультрафиолетовые лучи, слабые электрические разряды или примеси к водороду других газов (аммиака, хлористого водорода), не увенчались успехом. При осаждении смеси из хлорида серебра, вольфрамовой кислоты и вольфрамата серебра такое разделение смеси устраняется; в этих случаях восстановление серебра проводится в том же температурном интер-

вале, в котором происходит и восстановление вольфрамовой кислоты.

Недавно Лиль [97, 98] применил для изготовления легированных порошков метод амальгам. Он изготовил главным образом сплавы цинка, получение которых представляет особые трудности. Автор считает целесообразным изготовление амальгамы электролизом. Для получения сплавов амальгамы смешивают в требуемом соотношении, ртуть выпаривают при 350° в токе водорода.

Описанное выше изготовление порошка, по Лотье [73], с помощью восстановления солей металлов металлическим калием или натрием «в момент выделения» также может, как указывалось, быть использовано для получения легированных порошков.

В результате исследования смешанных катализаторов Ринеккер [99] нашел другую возможность получения железоникелевых сплавов в порошкообразном состоянии. В исходный расплав «раней-никеля» он прибавлял железо. Разложение с помощью едкого натра обеспечивает получение порошкообразных железоникелевых сплавов.

Более трудновосстановимые сплавы могут быть, согласно Гельду [100], получены в порошкообразном виде восстановлением металлическим кремнием (силикотермия). Подробности этого процесса не известны, однако, по всей видимости, вначале получают литой хрупкий продукт, который в дальнейшем размальывают.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

В последнее время усилия ученых были направлены на установление количественных связей между физическими свойствами порошков и условиями их получения. Ниже описаны некоторые пути решения этой проблемы и достигнутые успехи.

Если разделить куб объемом 1 см^3 с площадью поверхности 6 см^2 на маленькие частички с длиной ребра 10 мк , то их суммарная поверхность составит 6000 см^2 ; понятно поэтому, какое большое влияние на свойства порошков оказывают тесно связанные между собой физические и химические поверхностные процессы. Можно сказать, что физика дисперсных порошков является в значительной мере и физикой поверхности твердого тела. Это подчеркивает Нассенштейн [102], исследовавший порошки с размерами частиц (в поперечнике) от $0,1$ до 1000 мк . Он указал на значение общих знаний о строении и дефектах решетки, мозаичной блочной структуре, процессах миграции и явлениях адсорбции. Такие знания необходимы для понимания свойств порошков и правильной оценки их поведения.

Следует также учесть некоторые особенности поведения твердых веществ («наследственность», повышенная активность), которые затрудняют предсказание свойств порошков. В отношении весьма тонких порошков с особенно большой удельной поверхностью это сделать еще труднее; здесь необходимы фундаментальные исследования.

При рассмотрении механических методов получения порошков уже отмечалось, к каким сложным соотношениям приводит исследование сил взаимодействия между отдельными частицами и условий равновесия при размоле. По мнению Нассенштейна, силы сцепления, которые приводят к агломерации, являются главным образом силами ван-дер-Ваальса. Наряду с Хюттигом и Киффером [7], Нассенштейн также указывает на необходимость использовать для характеристики порошков не только среднюю величину частиц, но и всю кривую гранулометрического состава (см. стр. 24). Необходимо при этом учитывать замечания об определении величины частиц, приведенные на стр. 48.

Основные физические закономерности применимы не только к металлическим порошкам, но и к порошкам из окислов и силикатов. Это справедливо, несмотря на то, что металлические порошки хорошо деформируются, а керамические — весьма хрупки. Порошкообразное состояние вообще не является специфическим свойством материала. Вопросы этого рода в отношении керамических и металлических порошков были исследованы Конопицким [103].

Свойства, обусловленные активностью порошков

В соответствии со значением в первую очередь должны быть рассмотрены поверхностные свойства, которые решающим образом определяют применимость порошков. Известно, что поверхностная активность порошков в большой степени обусловлена методом их изготовления и характеризуется величиной поверхности и ее качеством (наличием «активных центров»). Влияние величины поверхности рассмотрено в работе Федорченко [104]. Методом газопроницаемости он определял удельную поверхность полученных разными способами порошков различных металлов. Автор установил, что максимальной удельной поверхностью ($> 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$) обладают карбонильный никель, электролитическое железо и железно, полученное распылением расплава (до отжига). Полученные этим же способом порошки никеля и меди обладают значительно меньшей удельной поверхностью, чем железный порошок. Удельная поверхность порошка восстановленного железа в три раза меньше, чем железа, полученного распылением. Следовательно, исследования Федорченко показали, что удельная поверхность металлических по-

рошков не связана ни с определенным методом их получения, ни с природой металлов. Дело в том, что зависимость удельной поверхности от величины частиц различна как для разных металлов, так и для различных способов измельчения. В меньшей степени влияет то, что определенный способ приводит к лучшему измельчению одного металла, чем другого.

Федорченко установил эмпирически, что эта зависимость для порошков, получаемых распылением, может быть выражена экспоненциальными функциями, константы которых для разных металлов и различных способов обработки имеют неодинаковые значения. Эти функции весьма сходны для железа и никеля, но значительно отличаются от меди. Отсюда можно сделать вывод, что при точном знании закономерностей соответствующего процесса измельчения эта зависимость может быть получена из характеристических свойств измельчаемого вещества (спеление, силы связи, температура плавления). Необходимо также учитывать вторичные эффекты (агломерация) в той мере, в какой на них оказывает влияние процесс измельчения.

Федорченко вводит в расчеты коэффициент шероховатости, представляющий отношение фактической величины удельной поверхности металлического порошка с однородным размером частиц к соответствующей расчетной величине поверхности этого порошка. При сферической форме частиц этот коэффициент зависит от размера частиц, рода металла и способа измельчения и достигает максимального значения для порошков железа и никеля с диаметром частиц 80—100 мк, полученных распылением.

Для многих свойств порошков (проводимость, прессуемость, каталитические свойства, химическая активность) кроме величины удельной поверхности значительную роль играет состояние поверхности (качество). Сущность этой характеристики является еще спорной; она весьма далека от своего математического выражения. Попытки найти влияние различных факторов на качество поверхности относятся только к некоторым частным случаям и носят исключительно эмпирический характер. Это относится прежде всего к взаимодействию поверхности с окружающей ее атмосферой.

В зависимости от характера поверхности и реакционной способности окружающего газа результаты взаимодействия могут выражаться в физической адсорбции, активированной адсорбции (химической сорбции) или в химической реакции. Такие же явления наблюдаются у всех твердых тел; естественно, что в порошкообразном состоянии они становятся особенно заметными. Порошки «неблагородных» технических металлов по отношению к атмосфере всегда находятся в химически нестабильном состоянии: наблюдается стремление к образованию

химических соединений. Далее, имеют значение скопления газов в межчастичных порах порошка. Эти газы, как и адсорбированные, имеют большое значение, особенно при прессовании порошков. Виллиамс [105] смог установить, что давление так называемых «захлопнутых» газов (т. е. оставшихся в порах после прессования) достигает значительной величины; медленно и постепенно устанавливается равновесие между «захлопнутыми» газами и внешней средой; адсорбированные газы удаляются только при нагревании. По данным плотности брикетов, Виллиамсу удалось вычислить количество газа, адсорбированного железом, и определить его экспериментально. Предложенный метод оказался не пригодным для брикетов из порошка тория, так как количество адсорбированного газа здесь очень велико и процесс адсорбции продолжается даже после прессования. По-видимому, при прессовании возникают небольшие трещины, на поверхности которых могут происходить явления адсорбции. Газы в брикетах могут сильно влиять на процесс спекания. Более подробно об этом см. гл. IV.

Наряду с физической адсорбцией, на поверхности порошков всегда происходят активированная (химическая) адсорбция и химические реакции; они еще больше затрудняют переработку порошка. Устранить их еще сложнее, чем предотвратить адсорбцию.

Клазинг и Зауэрвальд [106] изучали структуры поверхностных пленок окислов на меди и железе, различаемых по цвету побежалости. Они установили, что устойчивость поверхностных окисных пленок на меди зависит от растворимости кислорода в меди и от испарения окисла одновалентной меди. Более сложные и труднее объяснимые явления наблюдаются для железа, где важную роль играют такие вторичные явления, как процессы кристаллизации и образования различных оксидных фаз. Процесс еще более осложняется в случае весьма тонких порошков.

В этой связи следует отметить, что почти все металлы всегда покрыты тонким слоем адсорбированных газов или окисной пленкой. Удаление пленки или слоя газов не может не привести к изменению свойств поверхности. Это показано Шрайнером [107], например при измерениях адсорбции на меди. Если изготовление порошка и измерения адсорбции производят под вакуумом не в одном и том же сосуде, то в действительности измеряют адсорбирующую способность не металла, а существующего в это время поверхностного слоя. Наименьшее влияние на результаты, согласно данным Шрейнера, оказывает азот. В согласии с работами школы Хюттига, Шрейнер приходит к выводу, что в воздушной среде адсорбционные свойства порошка, находящегося без движения, не отличаются от аналогичных свойств соответствующих окислов. Напротив, на полностью очищенной металлической

поверхности адсорбированные молекулы движутся наподобие двумерных газов.

Весьма неприятным следствием увеличенной поверхностной активности порошков, особенно тонких, является их малая коррозионная стойкость. Очень редко удается просушить электролитические порошки, не окислив их, поэтому такие порошки всегда нагревают в восстановительной атмосфере. Левину и Помосову [108] удалось устранить эту опасность путем промывки электролитического медного порошка дистиллированной водой. В воду добавляли поверхностно активные органические вещества (олеиновую кислоту, тиокрезол, олеат натрия, различные жирные кислоты и др.) для того, чтобы на частичках порошка могли образоваться водонепроницаемые адсорбированные пленки; после чего порошки сушили в вакууме (15—20 мм рт. ст.) при 110—120°. Благодаря этому не только уменьшилось окисление при сушке, но и в 50—70 раз увеличилась коррозионная стойкость порошка при 40° по отношению к атмосфере насыщенного водяного пара в присутствии угольной кислоты. Кроме того, обработанный таким образом металлический порошок стал более дисперсным. Диспергирующее действие основано на изменении поверхностной энергии и приводит к пептизации (образование золь. — *Прим. ред.*). Этот эффект особенно заметен у порошков, получаемых из хлористых электролитов. Любопытно, что присадка таких гидрофильных веществ, как танин, столярный клей и желатин, не повышает предрасположения к коррозии. О связи между коррозией и адсорбцией сообщает также Хюттиг [109].

Другими исследованиями по коррозионной устойчивости медных порошков Помосов, Рогаткина и Левин [110] установили, что эти порошки очень быстро подвергаются коррозии, если их хранить в одном помещении с аммонийными солями. Авторы показали, что это явление основано на летучести образующихся кислот. Наиболее активны сульфат аммония и фосфат аммония. Активность солей растет с повышением крепости образующей анион кислоты и с увеличением степени гидролиза солей. Достоверно установлено, что на коррозионную устойчивость порошков влияют такие не учтенные здесь факторы, как например гигроскопия солей и растворимость паров кислот в адсорбционных слоях.

Хотя свойства поверхности порошкообразных материалов играют доминирующую роль, не следует пренебрегать явлениями повышенной активности, связанными с состоянием внутрикристаллической решетки металла. Это прежде всего явления «нарушения порядка» (дефекты структуры. — *Прим. ред.*) в самом глубоком смысле, которые в течение длительного времени обсуждаются в химии твердых тел. Такие явления могут оказывать значительное влияние на свойства порошков.

Различают обратимые искажения решетки, обусловленные только влиянием температуры, и необратимые нарушения порядка, вызванные влиянием других факторов (см. ниже). Последним придается в порошковой металлургии большое значение, поскольку они сильно влияют на прессуемость и спекаемость материалов. Дефекты структуры сильно зависят от способа получения порошков. Они могут быть вызваны фиксацией обратимых искажений решетки при быстром охлаждении, незавершенностью кристаллографических превращений, внедрением в решетку посторонних атомов или механическим воздействием.

Существуют способы получения порошков, которые обеспечивают с известной уверенностью получение «активного состояния». Обзор Хедвалла [111] показывает, что обычные способы получения металлических порошков дают большей частью активные материалы. Нужно отметить следующие из этих способов:

- 1) распыление в электрической дуге;
- 2) быстрое осаждение труднорастворимых веществ из неслишком разбавленных растворов (на холоду);
- 3) термическое разложение твердых веществ с выделением газообразных составляющих при возможно низкой температуре (гидроокиси, карбонаты, шавелевокислые соли и др.);
- 4) превращение одного твердого вещества в другое путем реакции с газообразными веществами при возможно низкой температуре;
- 5) избирательное растворение — выделение одной из составляющих из многокомпонентного твердого тела (получение «ранней-никеля»);
- 6) применение названных выше способов с одновременным введением посторонних для системы разрушающих веществ; последние, несмотря на весьма тонкое распределение, либо химически не реагируют с образующейся системой, либо воздействуют только на поверхность с образованием двухмерных соединений (примешивание окиси алюминия к железному порошку);
- 7) механическая холодная обработка;
- 8) механическое тонкое измельчение.

Конечно, вещества в активном состоянии могут быть получены лишь в том случае, если процесс проводится при более низкой температуре, чем температура, при которой наступает исправление дефектов структуры и собирательная рекристаллизация. Это условие практически часто выполняется. Если кажущиеся одинаковыми порошки ведут себя в процессе передела различно, то это можно (кроме различия свойств поверхности) объяснить состоянием решетки. В отдельных случаях даже у весьма активных металлических порошков дефектов решетки может и не быть (Шуберт-Биркенштадт [111 а]).

Описанные явления представляют интерес при работе с по-

рошкообразными металлическими многокомпонентными системами (получение легированных порошков), где в результате образования твердых растворов или неполного прохождения фазовых превращений появляются благоприятные условия для получения необратимых искажений структуры.

Экспериментально эти необратимые дефекты обнаруживают как правило, определяя теплосодержание веществ при растворении их в калориметре по Фрике [112, 112 а]. При этом, однако, определяют также повышение энергии, обусловленное увеличением поверхности.

На порошкообразных железоникелевых сплавах, полученных при относительно низкой температуре (см. стр. 52), Хунд [90] рентгенографически определил по разработанному им и Фрике [113] методу дефекты решетки, связанные с тепловыми колебаниями. Он смог показать, что при содержании около 70% (атомн.) никеля максимальный статистически распределенный беспорядок переходит в начинающееся упорядочение; это, очевидно, должно быть приписано образованию невыявляемой рентгенографически, однако обнаруживаемой другими физическими измерениями, упорядоченной фазе с 25% (атомн.) железа.

Следует отметить, наконец, в этой связи так называемые «гопхимические реакции», под которыми понимают локальные химические процессы в твердых телах. Их практическое значение состоит в том, что форма продуктов реакции определяется исходными веществами. Таким образом, вещества с одинаковыми химическими и физическими свойствами могут обладать различными технологическими характеристиками по причине локальных различий в строении решетки.

Магнитные свойства металлических порошков

Р. ВИТТИГ

Магнитные свойства металлических порошков существенно отличаются от свойств литых металлов. Об этом стало известно благодаря наблюдениям Джилло, приведенным в работе Киттеля [114] и в статьях Нееля, Вейля и Фелици [115]. Согласно этим работам, ультратонкие ферромагнитные порошки обладают исключительно высокой коэрцитивной силой. Это на первый взгляд парадоксальное явление находит теоретическое объяснение в работах Нееля [116, 117] и Киттеля [114, 118]. Еще ранее рассмотрением этого явления занимались различные исследователи, например Хонда [78], Френкель и Дорфман [119]. Обобщенное описание магнитных свойств металлических порошков и всех описанных ниже явлений даны Киттелем [120] и Вейлем [121]. В отдельных элементарных областях, которые с энергетиче-

ческой точки зрения должны рассматриваться как изолированные, изменение намагничения может произойти только путем вращения вектора спонтанного намагничения. Такой механизм намагничения требует большой затраты энергии, поэтому отдельные изолированные друг от друга элементарные области (домены) действуют как постоянные магниты. Частицы реальных ультратонких порошков представляют такие элементарные области. На основе энергетических представлений Киттель [118] вычислил «критический» размер этих частиц, ниже которого отдельные частицы обладают свойствами доменов. Для железа критический размер составляет около 100 \AA . По расчетам Несля [116] эта величина составляет 320 \AA . Она зависит от рода материала и имеет большее значение для веществ с большой кристаллической анизотропией. Например, для интерметаллической фазы MnV_2 (около 21% вес. марганца) она равна около 8000 \AA . Причины высокой коэрцитивной силы очень малых частиц анализировал Вейль [121]. Три фактора способствуют вращению спонтанного намагничения: кристаллическая анизотропия, анизотропия напряжений и анизотропия формы. Значения коэрцитивной силы связаны, смотря по обстоятельствам, с величиной отдельных параметров. Ожидаемые значения коэрцитивной силы, определяемые той или иной причиной различны для разных веществ:

$$H_c \approx \frac{2K}{l}; \quad (18)$$

$$H_c \approx \frac{3}{2} \cdot \frac{\lambda \sigma}{l}; \quad (19)$$

$$H_c \approx (N_2 - N_1) l, \quad (20)$$

где K — кристаллическая анизотропия;
 l — намагниченность насыщения;
 λ — магнитоstriction при насыщении;
 σ — внутренние напряжения;
 N_1, N_2 — размагничивающие факторы в направлении главных осей эллипсоида вращения.

Путем экстраполяции Киттель [114] определил для интерметаллической фазы MnV_2 коэрцитивную силу $H_c = 25\ 000 \text{ эрст}$.

В этом случае и предположительно для всех веществ с большой кристаллической анизотропией можно принять, что именно последний фактор (анизотропия формы) является причиной высокой коэрцитивной силы. При исследовании зависимости магнитных характеристик от температуры можно установить, как замечает Вейль [121], какой из факторов является главным. Однако не всегда имеются данные температурной зависимости некоторых магнитных параметров.

Возможно также исследовать группу близких по составу сплавов, в которых в результате одинаковых условий получения распределение и форма частиц одинаковое. Изменение интересующих нас магнитных характеристик, включая коэрцитивную силу, происходит в этом случае за счет изменения химического состава. Таким путем Вейль [122] обнаружил для железоникелевых сплавов с содержанием железа в пределах 10—50% удовлетворительную пропорциональность между H_c и I (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость магнитных свойств порошкообразных железоникелевых сплавов от содержания железа (по Вейлю)

Содержание железа %. (атомн.)	Коэрцитивная сила H_c , эрст	Намагниченность насыщения I в единицах CGS	Отношение $\frac{H_c}{I}$
10	318	652	0,49
20	406	847	0,48
35	550	1090	0,50
50	630	1270	0,50

Это позволяет сделать вывод, что в рассматриваемом случае главную роль играет анизотропия формы (кристаллическая анизотропия мала!). В железных порошках решающее влияние должно быть также приписано анизотропии формы. Это подтверждается тем, что величина коэрцитивной силы, вычисленная по данным кристаллической анизотропии, намного меньше, чем экспериментально полученные значения.

В табл. 3 приведены данные Вейля [123] для чистого железа и сплава железа с кобальтом, экстраполированные на бесконечное измельчение. Исследованы порошки двух групп: а) лучшие, полученные при нормальных условиях и б) порошки, полученные в условиях особенно тщательного проведения эксперимента.

Таблица 3

Коэрцитивная сила железного и железокобальтового порошков двух разновидностей

Название материала	Коэрцитивная сила (эрст) порошков, полученных	
	в нормальных условиях	в условиях особенно тщательного проведения опыта
Железо	670	1230
Железокобальтовый сплав (30% Со)	1050	1360

Железкокобальтовый сплав характеризуется более высокой коэрцитивной силой, чем чистое железо. Большие различия между достигнутыми в практике величинами и теоретическими значениями коэрцитивной силы были отмечены Копельманом [124]. Причиной этого различия считают сцепление отдельных мельчайших частиц, при котором свободные полюса взаимно нейтрализуют друг друга и разделение порошка на мельчайшие частицы очень затруднительно. Кроме того, наблюдения под электронным микроскопом показывают, что форма частичек больше приближается к шару, чем к вытянутому эллипсоиду. Это нужно учитывать при расчете коэрцитивной силы из анизотропии формы; не следует принимать для расчетов очень вытянутые частички.

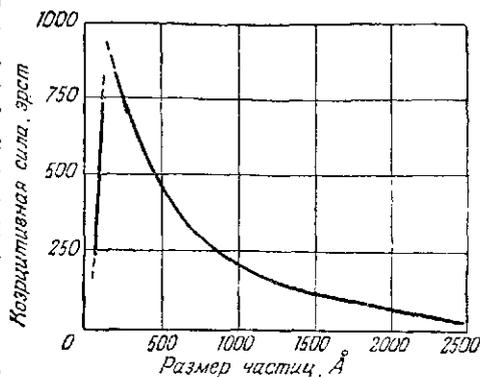


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц порошка железа (Берто)

Коэрцитивная сила изменяется в зависимости от размеров частиц. Магнитные свойства порошка с частицами ниже критических размеров ухудшаются с уменьшением средней величины частиц. Выше критических размеров с ростом размеров частиц коэрцитивная сила падает. Для железа эту зависимость экспериментально установил Берто [125] (рис. 5). Киттель [114] предложил для размера d выше критического размера d_0 следующую формулу:

$$H_c = H_c^\infty \left(1 - \frac{d}{d_0}\right), \quad (21)$$

где H_c^∞ — предельное значение коэрцитивной силы для бесконечного измельчения.

Неель, Вейль и Берто изготовили ультратонкие железные порошки восстановлением при низкой температуре (300°) солей органических кислот, главным образом муравьинокислого железа. Павлек [58] также получал очень тонкие железные и кобальтовые порошки электролитическим осаждением соответствующих металлов на ртутном катоде. Амальгама не образовывалась, а металлы находились в виде суспензии в ртути (см. стр. 43). Полученные из таких суспензий металлические порошки, спрессованные при удельном давлении 10 т/см^2 , показали коэрцитивную силу 320—350 эрст. Коэрцитивную силу суспензии железа в

ртути исследовали Майер и Фогт [59]. Свежеприготовленная суспензия характеризовалась низкой коэрцитивной силой (20 эрст) при крайне малых размерах частиц (около 30 Å). Высокая коэрцитивная сила (до 950 эрст) обнаруживалась после старения при повышенной температуре. Частицы порошков с коэрцитивной силой 650 эрст имели размер 285 Å.

Из результатов исследования Майера и Фогта следует, что ферромагнетизм железа и его ферромагнитных окислов возникает только при величине частиц с размерами не менее 100 Å.

Зависимость коэрцитивной силы ультратонких порошков железа и сплавов железа с кобальтом от содержания в них кислорода исследовал Лиль [82]. Он определил максимум коэрцитивной силы при еще заметном остаточном содержании кислорода. На основании результатов его исследований было сделано заключение, что окислы, которые и приводят к уменьшению коэрцитивной силы, затрудняют взаимодействие между отдельными частичками металла. При дальнейшем вос-

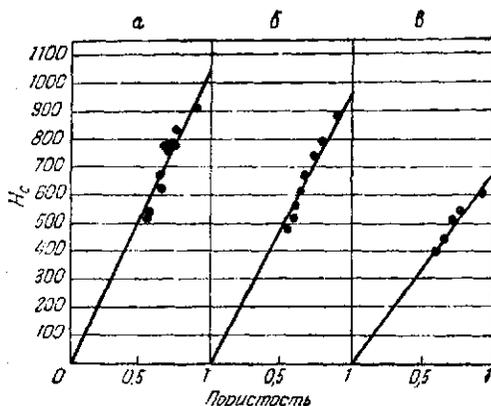


Рис. 6. Влияние пористости на коэрцитивную силу прессованных порошков сплава 70% Fe+30% Co (а, б) и железа (в) (Вейль)

становлении коэрцитивная сила падает, однако остаточное намагничивание продолжает возрастать, так что оптимальные свойства возникают несколько позже, чем максимальные значения коэрцитивной силы. На прессованных порошках наблюдается, что с повышением плотности γ коэрцитивная сила падает (рис. 6, [123]). На основе теоретических рассуждений Неель [116] вывел уравнение

$$H_c = H_c^\infty \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma_k}\right)^2, \quad (22)$$

где H_c^∞ — предельное значение коэрцитивной силы для бесконечного измельчения;

γ_k — плотность компактного (литого) материала.

* $1 - \frac{\gamma}{\gamma_k} = P$, т. е. выражает пористость в долях объема. Прим. ред.

Однако для гексагонального кобальта линейная зависимость коэрцитивной силы от пористости не соблюдается; коэрцитивная сила в этом случае, по данным Вейля [126], остается довольно постоянной.

Хюттиг и Райнер [127] рассматривали магнитные свойства железных порошков, основываясь на зависимости магнитных свойств от поверхностной энергии частиц, и сравнивали для порошков, подвергнутых различной обработке (травление, восстановление и т. п.) величины магнитной индукции, измеренные в магнитных полях одинаковой напряженности. На основании результатов этих измерений они пришли к выводу, что каждое увеличение степени дисперсности и, по-видимому, в общем случае каждое увеличение свободной энергии при заданной напряженности поля приводит к росту магнитной индукции.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Величина частиц и удельная поверхность металлических порошков имеют особое значение, поэтому необходимо определять эти свойства новейшими физическими и химическими методами, во многих случаях уточнять различные определения, а для отдельных явлений — разрабатывать такие точные определения. За последнее время можно отметить известные достижения в этом направлении. Особую трудность представляет в первую очередь изучение прессуемости порошков, качества их поверхности и описание состояния ультратонких порошков. При этом необходимо строго различать, идет ли речь только об отсутствии единой терминологии, или же, как это имеет место в области изучения ультратонких порошков, о разработке прежде всего физических основ такого исследования.

Как уже упоминалось, многие свойства порошков и их поведение (каталитическая активность, адсорбционная способность) зависят от качества поверхности. Это подробно описано у Хедвалла [128].

Хиннюбер и Рюдигер [129] также разработали ряд методов исследования порошков, разделив эти методы на три группы:

- 1) прямые и косвенные физические исследования;
- 2) методы непосредственного наблюдения химических процессов;
- 3) технологические исследования, связанные с использованием порошка.

Метод химического анализа хотя и не пригоден для определения поверхностной активности порошка, но все же дает полезные сведения для его оценки.

Физические методы исследования

Значительным достижением в области прямого исследования металлических порошков является широкое использование электронного микроскопа, на что указывают Хунгер и Павлек [130], а также Гривет с сотрудниками [131]. Хотя высказывания отдельных авторов о возможности применения электронного микроскопа в порошковой металлургии и расходятся в частности, все же большинство из них указывает на преимущества этого метода. Основное преимущество — в значительно большей разрешающей способности электронного микроскопа, позволяющей более точно различать образование скоплений и отдельные частицы. Часто с помощью электронного микроскопа можно выяснить причину различного поведения при спекании порошков с кажущимися одинаковыми размерами частиц [132]. Хинньюбер и Рюдигер [129] указывают, что в электронный микроскоп видны заостренные края весьма тонких частиц; это объясняет сильное влияние тонкодисперсных состояний на поверхностную активность.

Авторы, однако, предостерегают от неправильного вывода, будто бы можно точно рассчитать удельную поверхность по диаметру видимых в электронном микроскопе отдельных частиц; многочисленные разрывы и трещины на поверхности частиц нельзя обнаружить и с помощью электронного микроскопа. Для измерения достаточного количества частиц, нужного при анализе зернистости, приходится делать большое число снимков, так как на каждом снимке умещается лишь небольшое количество порошка. В этом недостаток электронномикроскопического метода. Однако оценку только размеров частиц можно очень быстро провести непосредственно по изображению на экране микроскопа.

Поуэр и др. [133] после проверки большого числа методов исследования пришли к выводу, что для исследования вольфрамовых порошков в производственных условиях на ламповых заводах наиболее пригодна электронная микроскопия. Хотя этот метод и обладает некоторыми недостатками, все же дает наилучшую возможность сравнивать различные применяемые порошки и быстро определять их пригодность для производства.

Для получения воспроизводимых результатов должна быть обеспечена строго стандартная подготовка образцов. Необходимы эталоны снимков, по которым можно было бы определить, что считать отдельными частичками для построения кривой распределения, как их измерять и что принимать за группы (скопление частиц). Установление таких «стандартов» в известной мере произвольно.

Для классификации частиц обычно измеряют наибольшую их протяженность; ряд проведенных исследований показал до-

статочное совпадение результатов, если не считать субъективных ошибок экспериментаторов. Но эти ошибки не очень велики и, кроме того, на предприятиях подобными исследованиями занимается обычно лишь ограниченный круг лиц. К тому же подобные погрешности присущи каждому визуальному методу исследования.

Таким образом мы приходим к выводу, что с помощью электронного микроскопа можно получать нужные результаты, в том числе и для производственных исследований, и что электронный микроскоп имеет существенные преимущества перед обычным оптическим микроскопом. Правда, еще не во всех случаях возможно безукоризненно определить разграничение между отдельными частицами и группами частиц, нельзя также установить детали структуры. Поэтому Франклин, Кемпбелл и Вейнман [134] разработали новый «дисперсионный» метод, с помощью которого даже в очень мелких ферромагнитных порошках можно различать отдельные частицы. Исходя из того, что в таких порошках скопления вызываются главным образом стремлением частиц объединиться в возможно большие магнитозамкнутые области, они провели механическое разделение скоплений при действии переменного магнитного поля в 1800 эрст. Для этого в зазор сердечника радиокатушки были помещены желатиновые капсулы с порошком, взвешенным в вязком коллоидном амилацетате, и на катушку подано переменное напряжение. В капсуле, кроме порошка находился стеклянный шарик, перекачивание которого обеспечивало механическое разделение.

Из подвергнутого действию переменного магнитного поля порошка были обычным образом (методом запрессовки) приготовлены препараты для электронномикроскопического исследования. Хотя и не все скопления были разделены, все же оказалось достаточное количество отдельных частиц для определения гранулометрического состава. Само собой разумеется, что этот состав лишь тогда может быть характерным для всего порошка, если в пределах скоплений он будет таким же, как и при измерении отдельных частиц.

Делисле [135] считает технику, обычно применяемую при подготовке образцов для электронномикроскопического исследования порошков, несовершенной. Хотя при электронномикроскопических исследованиях поверхности металлов с давних пор единственно удовлетворительным считаются различные виды метода реплик-отпечатков (отпечатки на лаках, оксидные отпечатки), однако при исследовании порошков обычно наносят суспензию порошка в воде или в спирте на коллоидную пленку, используемую как предметное стекло (метод высушивания, применяемый, например, Бурденом и Баркером [148]), или же порошок прижимают к коллоиду при изготовлении пленки (метод запрессов-

ки, использованный Пуэром и др.), [133]. Делисле запрессовывает порошок в пластмассу, изготавливает обычный шлиф, травит его и исследует методом отпечатков под электронным микроскопом.

В качестве синтетического материала, который смачивает порошок и имеет достаточную механическую и химическую стойкость при полировке и травлении, особенно пригоден конденсат меламина и формальдегида. Его смешивают с металлическим порошком до густой пасты, которую наносят тонким слоем на стеклянную пластинку и высушивают при 140° в течение 2 час.; пластмасса затвердевает. В запрессованном порошке можно различить отдельные частицы агломерата и получить представление о структуре порошка (например, «луковичная» структура карбонильного железа, рис. 7 и 8). Кроме того, на основании наблюдений можно установить, что карбонильный никель характеризуется очень большой поверхностью (не шарообразные частицы), а частицы порошка карбонильного железа значительно отличаются друг от друга по размерам.

В оптической микроскопии также наблюдается стремление улучшить методы исследования металлических порошков.

Форд и Мотт [136] выявляли наилучшие условия для фотографирования металлических порошков.

Они нашли, что лучшие результаты дает применение проекционного микроскопа с двумя источниками света (проходящий и отраженный свет). Для фотографирования целесообразно погружать порошок в вязкую жидкость. Кучинский и Цаварине [137] смогли с помощью оптического микроскопа проследить на порошках процесс спекания. В работе Петерсона, Уолкера и Райта [175] описан новый метод расчета поверхности и гранулометрического состава металлического порошка по статическим микроскопическим измерениям. Преимущество этого метода в том, что можно взять очень широкие интервалы классов размеров, к которым относятся данные частицы, что дает значительную экономию времени (в первую очередь при вычислениях).

Метод особенно важен для расчета поверхности. Он позволяет лучше, чем всеми другими известными методами, определять мельчайшие частицы, а известно, что именно они представляют наибольшую часть всей поверхности.

Согласно Воуку [176], поверхность металлических порошков может быть определена по данным о размерах частиц с помощью уравнения.

$$S = 4 \bar{A}, \quad (23)$$

где S — поверхность;

\bar{A} — средняя видимая поверхность выпуклого тела.

Это уравнение вытекает из теоремы Коши.

Основным недостатком такого расчета является необходимость определения среднего диаметра частиц неправильной конфигурации, желательнее также улучшение самого эксперимента.

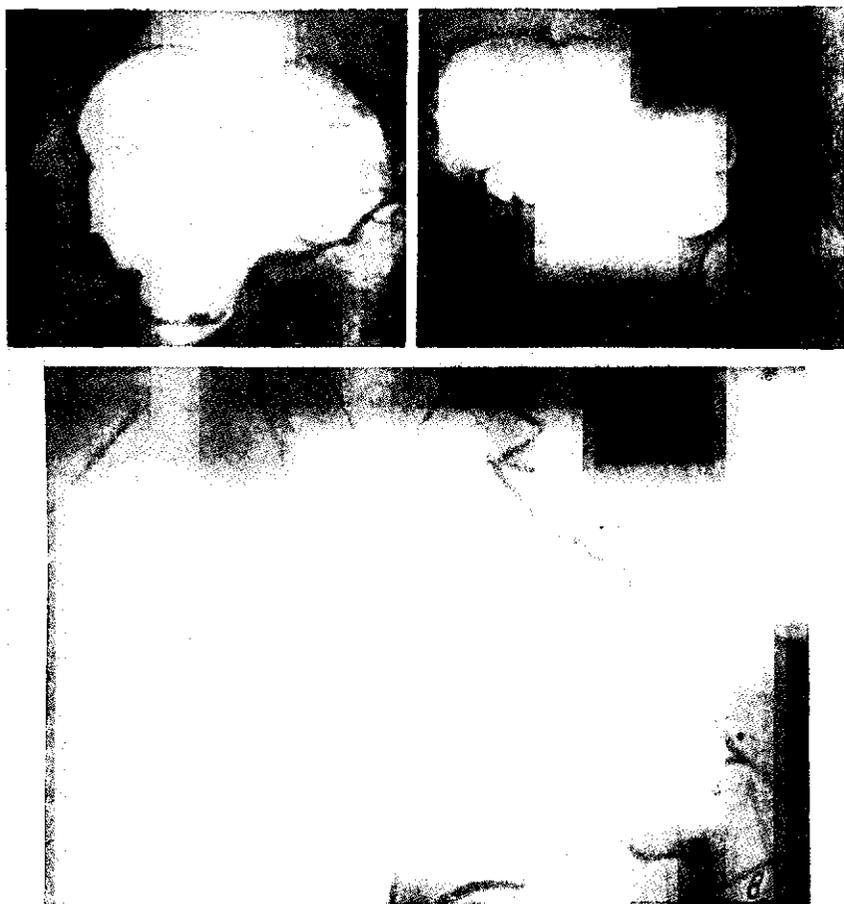


Рис. 7. Электронномикрофотографии частиц вольфрама (а, б) и карбонильного никеля (в), вмонтированных в пластмассу. Метод реплик. $\times 10000$. Травление: вольфрам, 10 г NaOH, 10 г $K_3Fe(CN)_6$, 100 см³ воды; карбонильный никель, 50 см³ 70%-ной HNO_3 , 50 см³ CH_3COOH (Делисле)

Надежность таких вычислений при различных условиях рассмотрел Уолтон [138]. Он пришел к выводу, что определенный Феретом [139] статистический диаметр (расстояние по вертикали между параллельными касательными, приложенными с противоположных сторон) характеризует лишь форму частиц, а не их раз-

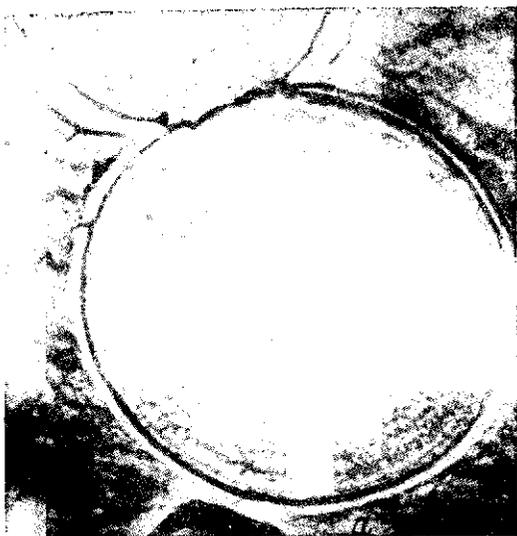


Рис. 8. Электронмикрофотография частиц карбонильного железа, вмонтированных в пластмассу. Метод реплик. Травление 2%-ной HNO_3

мер. Это затруднение до некоторой степени можно устранить, если проводить микроскопическое наблюдение порошка в очень плоской клинообразной кювете по Вильсону [140], где частицы благодаря центрифугированию располагаются в соответствии со своими размерами. Кювету просвечивают монохроматическим светом в микроскопе, благодаря чему образуются интерференционные кольца. По порядку преломления (номер кольца при отсчете, начиная от острого угла кюветы) можно определить их диаметр. Для построения кривой распределения частиц определяют число частиц между двумя определенными интерференционными кольцами. Этот метод дает точные результаты лишь при правильной шаровой форме частиц; однако и при другой форме частиц он даст наилучшее приближение.

При необходимости исследовать тонкую структуру отдельных видимых частиц прибегают прежде всего к рентгенографическим методам. В большинстве случаев измеряют расширение и интенсивность линий в диаграммах Дебая — Шеррера для определения размеров зерен и дефектов решетки, а также точно определяют периоды решетки по методу обратной съемки. Рентгенографические методы в основном известны.

О новом способе рентгенографического исследования металлов доложили на конференции 1948 г. в Граце Гендус и Новотный [141]. Этот способ — разновидность метода обратной съемки; фотографирование производится под углом более 83° . Применение нового метода ограничено определенной концентрацией гомогенных сплавов, например в твердом растворе $\text{Cu} - \text{Ni}$ более 24% (атомн.) никеля. Однако во многих случаях при встречающихся в практике длинах волн под таким углом вообще не возникает интерференции. Исключительная точность, с которой возможно определять расстояние между плоскостями решетки, позволяет установить периодические отклонения внутри отдельных зерен, а также смещения или вращение мельчайших зон с различающимся между собой межплоскостным расстоянием. Это дает представление о процессах, происходящих в кристаллической решетке. Реглер [142] также указывает на неточность определения периодов решетки с помощью обычных съемок и предлагает проводить несколько съемок с различными углами отражения и экстраполировать полученные значения на 90° . При выполнении предложений Реглера удастся использовать съемки с помощью отраженных лучей для определения текстуры и, кроме того, установить размер и причины дефектов кристаллической решетки.

Нэт [143] сконструировал высокотемпературную камеру наподобие камеры Реглера, с помощью которой можно проследить процессы спекания, превращений и рекристаллизации. В последнее время опубликован также ряд работ по определению вели-

чины частиц рентгенографическим методом (измерение расширения линий). Однако эти измерения не всегда применимы в порошковой металлургии, так как позволяют определять лишь величины когерентно рассеянных зон.

Юдович [144] сообщил об улучшении определения величины частиц указанным способом при съемках с использованием малых углов. Ему удалось, применив лучи с длиной волны (например, излучение алюминия с $\lambda = 8,32 \text{ \AA}$) и определив оптимальное отношение длины щели к ее ширине, повысить чувствительность (прежде он мог этим методом точно измерять лишь частицы с диаметром менее 240 длин волны), так как при этом достигается увеличение возникающего при данном диаметре частиц рассеяния линий. Юдович добился также лучшего совпадения значений своих измерений со значениями, полученными с помощью электронного микроскопа. Кроме того, он учел интерференцию между отдельными частицами и рассчитал положение и величину соответствующего максимума интенсивности (согласно известным закономерностям рассеяния линий при съемках с малым углом). Эти результаты Юдович подтвердил экспериментально на коллоидном золоте. Однако определение величины частиц по рентгеновским снимкам, по мнению Берто [145], все еще затруднительно (см. стр. 49).

Следует упомянуть еще об одном физическом методе исследования металлических порошков — фотометрическом анализе величины частиц, описанном Копельманом и Греггом [146]. Он основан на фотометрическом определении в функции времени степени поглощения света при пропускании его через суспензию металлического порошка в процессе осаждения. По этому методу под наблюдение ставят определенную зону сосуда с мутным раствором и принимают, что седиментация проходит по закону Стокса. Между способностью мутного раствора пропускать свет и общей площадью поверхности находящихся в ней частиц имеется зависимость

$$S_d = c (\lg I_0 - \lg I_d), \quad (24)$$

где S_d — поверхность частиц с диаметром меньше d , см^2 ;

c — константа;

I_0 — интенсивность света после его прохождения через чистый раствор;

I_d — интенсивность света после его прохождения через суспензию, когда все частицы с диаметром d осели или же прошли рассматриваемую зону.

Далее можно рассчитать вес G всех частиц, диаметр которых лежит между d_1 и d_2 ($d_1 > d_2$), из уравнения

$$G = k d_m (\lg I_{d_1} - \lg I_{d_2}), \quad (25)$$

где k — константа;
 d_m — средний диаметр определенной фракции частиц (среднее арифметическое наибольшего и наименьшего диаметра);
 I_{d_1} и I_{d_2} — интенсивность света после того, как частицы диаметра d_1 или d_2 прошли рассматриваемую зону.

Отсюда вес p каждой фракции в процентах равен

$$p = \frac{d_m (\lg I_{d_1} - \lg I_{d_2}) \cdot 100}{\sum d_m (\lg I_{d_1} - \lg I_{d_2})} = \frac{G}{\sum G} \cdot 100, \quad (26)$$

а диаметр средней частицы

$$d_a = \frac{\sum d_m p}{100}. \quad (27)$$

Детали этого фотометрического седиментационного метода тщательно разработаны (подготовка пробы, проведение испытаний на практике и др.), указанный метод может быть проведен быстро и дает точные результаты.

Для научно-исследовательских работ можно, несколько видоизменив указанный метод, получить дополнительные данные о структуре исследуемого металлического порошка; применив жидкости с различной диэлектрической постоянной, можно установить, имеем ли мы дело с отдельными частицами или агрегатами, а если с агрегатами, то имеют ли они лишь слабую связь, которая поддерживается электростатически. При применении жидкостей с растущей диэлектрической постоянной получают все уменьшающуюся кажущуюся величину частиц до тех пор, пока не останутся только отдельные частицы. Экспериментальная проверка на порошке вольфрама показала, что, начиная от $\epsilon = 25,8$ (этиловый спирт), измеренная величина частиц больше не изменяется и в связи с этим остаются только отдельные частицы или спекшиеся группы. До этого момента при двойном логарифмическом выражении мы устанавливаем линейное направление кривой, согласно уравнению

$$d = \frac{K}{\epsilon^{0,25}}, \quad (28)$$

где d — величина частиц, $\mu\kappa$;
 ϵ — диэлектрическая постоянная.

В гексане и бензоле агломерация настолько сильна, что величину частиц невозможно точно определить, так как наибольшие частицы оседают слишком быстро и поэтому не могут быть определены фотометрически. Для вольфрамового порошка кон-

станта K равна 10. Измерение ее температурной зависимости позволяет вычислить теплоту агломерации H из уравнения

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (29)$$

Резюмируя, можно сказать, что в широком диапазоне диэлектрической постоянной кажущаяся величина частиц вольфрамового порошка пропорциональна $\sqrt[4]{\epsilon}$. что в области свыше $\epsilon = 25$, например в воде или спирте, между частицами уже не происходит электростатического притяжения, а в области ниже $\epsilon = 2$ (в гексане) происходит наибольшая концентрация группы частиц (скопления). Окончательно величину частиц получают путем экстраполяции найденного значения к среде с $\epsilon = 1$ (воздух или вакуум). При полученном значении кажущегося диаметра частиц вольфрамового порошка в 4,3 мк действительный размер диаметра в воздухе или вакууме будет равен 10 мк. В данном случае наименьший диаметр частиц 4,3 мк, а наибольший 10,6 мк.

На основе этого принципа был сконструирован прибор для серийного определения гранулометрического состава — так называемый фотоседиментометр [147]. Существенным преимуществом этого прибора является измерение светопроницаемости методом компенсации, подобно измерению фотометром Пульфриха, так что отпадает необходимость поддерживать постоянную силу источника света. Тарировка проводится с помощью фотоэлемента. Прибор технически настолько усовершенствован, что обеспечивает быстрое и точное измерение; он может быть использован как простейший фотометр. Однако при работе с этим прибором получают, как правило, относительные величины диаметров частиц, так как точные размеры можно получить только для частиц круглой формы, что в большинстве случаев в практике не требуется.

С помощью фотоседиментометра возможно, кроме того, быстро определять удельную поверхность.

Различные методы исследования вольфрамовых порошков и порошков из карбида вольфрама описывают Бурден и Баркер [148]. Кроме седиментационного анализа и оптической и электронной микроскопии упоминают также о турбидиметре Ричардсона и адсорбциометре Шисскера. Измерения светопроницаемости вольфрамовых порошков и порошков из карбида вольфрама дают очень хорошие результаты, так как седиментационное равновесие устанавливается слишком медленно, а микроскопические и электронномикроскопические измерения пригодны только для определения формы частиц (если не установлено, как уже

указывалось, что именно следует принимать за диаметр частиц при измерениях).

Особенно хорошие результаты в данном случае даст прибор Шпеккера, работающий также по принципу измерения светопрозрачности суспензии порошка, причем образование во время седиментации скоплений частиц не имеет большого значения.

Прибор описан лишь в общих чертах. Авторы делают вывод, что точное определение гранулометрического состава исследуемого порошка пока еще вообще невозможно и наилучших результатов можно достичь путем усовершенствования методов измерения светопрозрачности при одновременном определении формы частиц под микроскопом.

Другой метод определения размеров частиц порошка состоит в измерении воздухопроницаемости в образцах, спрессованных из исследуемого порошка. Этот метод, часто применяемый и для неметаллических порошков, описан Карманом и Малербом [149]. Из другого сообщения этих авторов [150], в котором дана сравнительная оценка способа, вытекает, что и для сферических частиц диаметром свыше 3 мк существует хорошее совпадение между величиной поверхности, определенной данным способом, и значениями, полученными другими методами.

Также и для частиц диаметром меньше 1 мк, для которых измерения светопрозрачности и седиментационный анализ связаны с известными трудностями, значения, полученные измерением воздухопроницаемости и адсорбции азота, хорошо совпадают. Это не относится к пористым частицам.

Для измерения проницаемости очень тонких порошков рекомендуется применять гелий, для того чтобы поверхностная диффузия адсорбированных молекул не создавала впечатления повышенной проницаемости. Разновидности этого метода приводят Карман и Арнель [151] и Дерягин, Фридлянд и Крылова [152]. Подобный метод описан также Трюзделем [153] и Ли [154]. Карман [155] в одной из последующих работ подробно рассматривает теоретические основы этого способа исследования и дает математическое выражение для потока газов через мелкие поры, которое получается на основании фундаментальных работ Кнудсена [156].

Определению удельной поверхности тонких порошков в аппарате Ридгена и с помощью фотометра Шпеккера по данным воздухопроницаемости прессованного образца посвящена работа Лича, Ретклифа и Германа [155 a].

Измерения адсорбции все более привлекаются для выяснения физико-химических реакций, происходящих преимущественно на поверхности порошка. Для определения абсолютной величины поверхности в основных работах Брунаера, Эмметта и Теллера [157, 157 a] использована многослойная адсорбция химиче-

ски инертных газов на поверхности порошка, так как метод адсорбции из раствора (радиоактивные индикаторы, красители) часто дает неточные значения.

Метод трех авторов вошел в литературу по их имени как БЭТ-метод. Им нельзя определять гранулометрический состав порошка, но можно определять величину и структуру суммарной его поверхности, что очень важно для процессов прессования и спекания. Для исследований в производственных условиях БЭТ-метод слишком трудоемок, поэтому применяется для исследовательских работ.

Теория многослойной адсорбции и ее применение для измерения поверхности подробно описана Унгером [158, 158a], использовавшим обширную американскую литературу по этому вопросу. По его мнению, предлагаемые в литературе изотермы физической адсорбции могут быть разделены на пять основных видов.

При измерении адсорбции ниже критической температуры адсорбируемого вещества (лучше всего лишь немного выше его точки кипения при нормальном давлении) получают обычные характерные для многослойной адсорбции S-образные изотермы (например, для адсорбции азота или *n*-бутана на поверхности металлического порошка). По форме изотерм можно вычислить поверхность адсорбента (см. ниже). Для вычисления поверхности можно также применять и изотермы других четырех видов адсорбции, однако наиболее удобна S-образная изотерма.

При многослойной адсорбции сила притяжения между адсорбентом и адсорбируемым веществом в первом слое больше силы взаимного притяжения молекул адсорбируемого вещества; для последующих слоев они равны. Это значит, что скрытая теплота адсорбции получает значения того же порядка, что и скрытая теплота конденсации. Принимая различные упрощающие предположения, Брунаэр, Эммет и Теллер определяют ход изотермы следующим уравнением:

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_0} \right]}, \quad (30)$$

где v — объем адсорбируемого вещества при равновесном давлении p , пересчитанный на нормальные условия;

v_m — объем газа в нормальных условиях, необходимый для образования полного мономолекулярного слоя;

p_0 — давление насыщенного пара адсорбируемого вещества в нормальных условиях;

c — калориметрический коэффициент, с помощью которого можно вычислить скрытую теплоту адсорбции.

Причем

$$c = e \frac{E_1 - E_2}{RT} \quad (30 \text{ а})$$

где E_1 — скрытая теплота адсорбции первого адсорбированного слоя;

E_2 — скрытая теплота конденсации адсорбируемого вещества;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

Для вычислений уравнению (30) целесообразно придать следующий вид:

$$\frac{p/p_0}{v \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (31)$$

Из этого уравнения можно аналитически или графически определить v_m и c .

Если известно количество газа v_m (и, следовательно, число молекул), необходимое для получения мономолекулярного покрытия поверхности порошка, а также потребная площадь для одной молекулы адсорбируемого вещества, то можно вычислить общую поверхность адсорбента.

Условия, принятые для вывода уравнения (30), выполняются неточно, а изотерма, преобразованная согласно уравнению (31), не является совершенно прямой линией. Для определения поверхности можно использовать лишь ее прямолинейную часть (в интервале значений $p/p_0 = 0,05 \div 0,35$). Кроме того, при работе с бутаном при 0° для получения правильных значений $5-10 \text{ см}^3$ вещества должны иметь суммарную поверхность минимум в 2 м^2 , что соответствует среднему диаметру частиц примерно в 20 мк .

Унгер описывает далее несколько особых способов определения величин, с помощью которых можно получить данные о структуре поверхности исследуемого порошка (энергетическая гетерогенность, пористость). Для пористых поверхностей обнаруживается гистерезис кривых десорбции и адсорбции, на основании этого можно получить количественные данные о структуре пор порошка, можно также определить и число слоев адсорбции. Если оно меньше четырех, то с уменьшением их числа возрастают ошибки.

Подробности экспериментального измерения адсорбции n -бутана можно найти в работе Ринеккера и Унгера [159] по проблемам катализа (применение n -бутана облегчает технику эксперимента). Шуберт и Копельман [160] сравнивают рентгенографические методы определения размеров частиц с результатами, полученными методом БЭТ. Измерения методом БЭТ для сфе-

рических частиц позволяют рассчитать средний диаметр d_m частицы по величине всей поверхности S порошка по уравнению

$$d_m = \frac{6}{\gamma_k S}, \quad (32)$$

где γ_k — плотность компактного адсорбента.

Хотя оба метода основаны на принципиально различных явлениях, для величины частиц между 50 и 400 Å достигается хорошее совпадение. Оно объясняется в основном тем, что в данном случае имеется сферическая форма частиц, которую можно наблюдать также и в электронном микроскопе.

Несмотря на то, что здесь идет речь о порошке железа, который был получен восстановлением из муравьинокислого железа при 300°, указанные значения величины частиц кажутся все очень малыми и подлежит критической оценке (см. стр. 48).

Аналогичные сравнительные измерения проводили Франклин, Кемпбелл и Вейнман [134]. Величина частиц различных порошков железа и железо-кобальта была получена измерением на электронномикроскопических снимках, рентгенографическим методом (расширение линий) и измерением поверхности БЭТ-способом.

Оба последних метода дают результаты, не зависящие от скопления отдельных частиц: однако это лишь средние значения величины частиц. При помощи же электронного микроскопа, если различимы отдельные частицы, можно установить гранулометрический состав порошка. Поэтому названные авторы разработали новый метод разделения скоплений до съемки (см. стр. 69).

По расширению рентгеновских линий был вычислен средний размер частиц двумя различными путями и проведено сравнение с двумя аналогичными математическими вычислениями среднего значения по гранулометрическому составу, установленному с помощью электронного микроскопа. При этом предполагалось, что расширение линий обусловлено только размерами частиц. Расхождение значений средних диаметров частиц, полученных рентгенографически и определенных с помощью электронного микроскопа, составляло при одном способе определения 10%, а при другом результат был несколько хуже.

Определение величины поверхности БЭТ-способом проводилось с помощью адсорбции азота при 77° К. Основными источниками ошибок авторы считают спекание образца во время выпаривания, загрязнение адсорбата, неполную дегазацию порошка или же остаточные газовые включения на поверхности металла, а также неточное определение поверхности, покрытой молекулами адсорбируемого вещества, и различное расположение частиц порошка, отчего некоторые части поверхности мало досту-

пны для адсорбируемого вещества. Следует, конечно, учесть, что частично эти погрешности взаимно погашаются. Вычисленные на основании этих измерений средние размеры частиц были каждый раз несколько выше размеров, полученных другими методами.

Франклин, Кемпбелл и Вейнман отмечают, что нельзя ожидать особенно хорошего совпадения результатов указанных трех методов, так как они основаны на совершенно различных принципах и на каждом из них совершенно по-разному отражаются особенности порошка. Для материала с поликристаллическими частицами и неправильной, шероховатой поверхностью безусловно должны быть получены резко отличающиеся друг от друга значения. Обычно все же совпадение настолько хорошее, что эти методы можно использовать для взаимного контроля. Более того, из расхождений получаемых значений можно делать важные заключения о структуре исследуемого порошка.

Так, например, хорошо совпали результаты измерений, проведенных методом рентгенографии и электронным микроскопом на железных и железокобальтовых порошках, восстановленных из муравьинокислого железа. Отсюда можно сделать вывод, что отдельные частицы этих порошков являются маленькими мозаичными блоками.

Различные результаты, полученные на карбонильном железе, ясно показывают, что каждая частица состоит из нескольких элементарных когерентно рассеянных областей. Тот факт, что средние размеры частиц, вычисленные на основании измерений поверхности, всегда несколько выше, объясняется почти неизбежным наличием поверхностной пленки окислов. Эта пленка влияет на поведение металла при адсорбции, но не влияет на результаты рентгенографических измерений (определяются только линии металла) и мало отражается на электронномикроскопическом исследовании (наличие пленки окисла иногда не обнаруживается вследствие ее большой прозрачности). Впрочем между этими расхождениями результатов определения размеров частиц обоими методами даже при определении содержания окисла (толщины пленки окисла) аналитическим путем не удалось установить определенной зависимости.

Хертлейн и Закс [161] провели тщательные определения поверхности порошков путем адсорбции газа при низких температурах. Они изучали не только историю развития, теорию и применение БЭТ-метода, но также и метод Харкинса и Юра [162]. По этому последнему поверхность твердого тела определяется по наклону прямой, выражающей зависимость

$$\lg \frac{p}{p_0} \text{ от } \frac{1}{v^2},$$

где p — измеренное давление газа;
 p_0 — давление насыщенного газа при температуре исследования;
 v — объем адсорбированного газа в конденсированном состоянии.

Квадрат тангенса угла наклона этой прямой пропорционален поверхности порошка.

Коэффициент пропорциональности K определяют отдельно для каждой системы; для этой цели сначала дают возможность порошку, который не должен быть пористым, адсорбировать влагу. После этого поверхность каждой частицы можно рассматривать как «поверхность воды», по своему размеру близкой к поверхности порошка. Затем порошок погружают в калориметр в воду. Выделяющееся при этом тепло вызвано исчезновением «поверхности воды», созданной в результате адсорбции. Если выделившееся количество тепла разделить на поверхностную энергию воды ($118,5 \text{ эрг/см}^2$), то получится непосредственно величина «поверхности воды» в см^2 и, стало быть, с достаточным приближением — поверхность порошка.

Хертлейн и Закс подчеркивают, что оба метода теоретически равноценны и дают хорошо совпадающие результаты. Однако БЭТ-метод, по их мнению, может найти большее применение и прежде всего для порошков с пористыми частицами (например, восстановленный).

Как уже упоминалось, размер частиц по измерениям поверхности можно точно вычислить только для сферических и гладких частиц, поэтому сравнение результатов этих измерений с результатами, полученными другими методами (например, методом воздушной классификации), дает хорошее представление о внутренней пористости частиц металла. Авторы в соответствии с мнением Унгера [158] подчеркивают, что БЭТ-метод дает безупречные результаты и для частиц размером более 5 мк. При измерении частиц более 20 мк вследствие малых размеров поверхности порошка и соответственно малых количеств адсорбированного газа возникают относительно большие погрешности.

Однако, как показали на различных примерах Хертлейн и Закс, адсорбционному методу определения размеров частиц весьма тонких порошков должно быть отдано несомненное предпочтение перед другими методами.

Такое же мнение о принципах и применении БЭТ-метода высказал на конференции в Граце в 1948 г. Шрейнер [163].

Кальвет [164] провел исследование, которое также основано на определении мономолекулярного слоя чисто калориметрическими измерениями. В качестве адсорбируемого вещества была применена вода. Преимущество этого метода — возможность

отказаться от дегазации вещества в высоком вакууме. Но этот метод, очевидно, применим в основном для неметаллических порошков, когда нет опасности химической реакции с водой.

Вейл [165] установил, что для ультратонких порошков (под ними подразумеваются пока только железные порошки с высокой коэзитивной силой, см. стр. 63) среднюю величину частиц нельзя определить по величине теплоты смачивания вследствие чрезвычайно сложной структуры поверхности (губчатая структура). Образуются группы, в которых отдельные частицы настолько близко расположены друг к другу, что молекулы смачивающей жидкости вследствие их большого диаметра не попадают во все места поверхности отдельных частиц. Вейл дает одновременно некоторые указания по экспериментальному определению теплоты смачивания.

Якобсон и Суливан [166] описали один из седиментационных методов определения размеров частиц.

Капсльман и Грегг [167] разработали интересный метод измерения внутренней пористости частиц путем определения кажущейся плотности в жидкостях с различным молекулярным объемом. Оказалось, что измеряемая плотность уменьшается с увеличением молекулярного объема жидкости. Это объясняется тем, что относительно крупные молекулы не могут проникнуть в мелкие поры. Кривая, изображающая зависимость плотности от молекулярного объема жидкости в пикнометре, становится заметно более пологой при молекулярном объеме в 200 см^3 . Из этого следует, что в исследованных частицах воль-

фрамового порошка лишь немного пор диаметром более 11 \AA . Большое участие в дальнейшей разработке метода воздушной классификации, пригодного для фракционирования и определения зернистости, принял Роллер. В последней работе [168] собраны результаты его исследований в этой области. Принципиальная пригодность указанного метода вновь подтверждается теоретическими и экспериментальными выводами о том, что размер частиц фракции можно вычислить согласно закону Стокса по скорости их перемещения. По крайней мере можно утверждать, что в металлических порошках остаются только те частицы, которые крупнее частиц данной фракции. Этому закону подчиняются также несферические частицы, если под их размером понимать корень третьей степени из произведения трех основных линейных измерений частиц. Роллер, кроме того, пришел к выводу, что в присутствии частиц порошка скорость воздушного потока распределяется почти линейно и, видимо, только при очень низкой концентрации порошков — по параболе. Если определить уменьшение скорости воздушного потока (числом частиц, выделяющихся из исходного порошка в единицу времени) по мере продолжающегося выделения фракции и эк-

страполировать эту кривую, имеющую в начале прямолинейный участок, до нулевой скорости, то в относительно короткое время можно определить процент исходного порошка в частицах выделяющейся фракции. Найденные при данном исследовании значения совпали с теоретическими.

Наглядное сопоставление некоторых указанных методов определения размеров частиц приводит Зеелиг [169]. Понятно, что выбор того или иного метода зависит от материала, требуемой точности (например, относительное или абсолютное определение размеров) и допустимой затраты времени и средств.

Согласно выводам Зеелига, простейшее определение гранулометрического состава возможно ситовым (см. стр. 86) и седиментационным анализами, причем последний метод дает в большинстве случаев достаточную точность и воспроизводимость результатов и для тонких порошков. Воздушная классификация требует больших расходов на приобретение оборудования и квалифицированного исполнения. Ее можно успешно применять в серийном производстве. Метод воздухопроницаемости применяют, если нужно определить размеры частиц порошков данного способа изготовления, но этим способом нельзя определить гранулометрический состав порошка. Несмотря на наличие в большинстве лабораторий металломикроскопов, микроскопические исследования не находят применения вследствие их трудоемкости.

Для исследовательских лабораторий рекомендуют электронный микроскоп и автоматически записывающие аппараты седиментационного анализа (например, измерители помутнения), которые хотя и дороги, но могут быть использованы также и для измерения очень мелких частиц. Для определения размеров частиц порошков с субмикроскопическими частицами, по мнению Зеелига, можно применять лишь рентгенографические методы исследования и измерения адсорбции.

Исследования химической активности

Общеизвестно, что металлический порошок при соприкосновении с воздухом активно поглощает кислород. Однако это окисление может распространяться в различной степени, причем скорость реакции зависит от размеров и состояния поверхности. Поэтому исследования процесса окисления могут иногда служить для определения поверхностной активности. Проще всего определять поглощение кислорода по увеличению веса порошка. Одновременно можно оценить исследуемый порошок с технологической стороны; с увеличением содержания кислорода значительно ухудшается техническая пригодность порошка.

При исследовании по Хиншюберу и Рюдигеру [129] распреле-

ляют 1 г порошка на площади 10 см² и нагревают его на воздухе в течение 5 мин. при температуре 500°.

На процесс окисления при комнатной температуре влияет влажность атмосферы.

Крамер [170] приводит мало известный метод исследования металлических порошков, основанный на том, что каждая металлическая поверхность уже при комнатной температуре начинает излучать электроны, как только работа отрыва уменьшится в достаточной мере (например, при механической обработке). Хаксель, Хутерманс и Зеегер [171] считают, что это явление связано с химическим процессом адсорбции на поверхности. Оно особенно заметно, когда при механической обработке возникают новые поверхности. С помощью счетчика активности можно определить таким образом поверхностную активность металлического порошка. Обычно повышением температуры обнаруживается заметное увеличение числа импульсов в минуту; кривые нагрева и охлаждения до 300° совпадают. Это показывает, что при температуре свыше 300° появляются необратимые процессы вследствие начинающегося спекания. Очень активные порошки характеризуются тем, что увеличение числа импульсов с повышением температуры нечетко выражено, так как уже при комнатной температуре выделяется много электронов.

Характерен и подтверждает мнение Хакселя с сотрудниками тот факт, что число импульсов уменьшается при длительном хранении порошков и становится особенно большим, когда скорость окисления достигает максимума. В соответствии с этим эмиссия спеченных и вновь измельченных образцов незначительна.

Часто поверхностную активность порошка определяют по его каталитической активности, например при разложении перекиси водорода. По мнению Хиннюбера и Рюдигера, этот метод имеет тот недостаток, что разложение частично определяется свойствами катализатора, не связанными с поверхностной активностью.

В качестве еще одного метода исследования поверхности порошка следует упомянуть экстракцию газа в высоком вакууме. Этот метод также имеет ограниченное применение, так как на результаты влияют не только характерные для поверхностной активности адсорбированные газы, но иногда также и растворенные в металле и химически связанные газы.

Механико-технологические методы испытаний

Первое место занимает ситовый анализ, который во многих случаях удовлетворительно характеризует технологическую пригодность порошка. В последнее время отмечается стремле-

ние стандартизировать необходимые для ситового анализа приборы и ход анализа (см. гл. VIII).

Поллард [172] анализирует возможные источники ошибок, присущих ситовому анализу. К ним относятся значительные отклонения отверстий сит от их номинальных значений, влияние влажности воздуха и неправильного взятия пробы. Поллард предложил тарифовать каждый набор сит отдельно. При исследовании порошков различных видов рекомендуется устанавливать для каждого вида одну определенную длительность просеивания. Это же мнение высказано и в одной работе Института Франклина [173].

Новый метод определения размера частиц приводят Кремер, Конрад и Краус [174]. Они показывают опытным путем, что сцепление («прилипание») порошка с пластинкой, на которую он помещен, при повороте пластинки на 90° определяется не только трением F , но и силой сцепления H . Так как эта сила обратно пропорциональна диаметру частицы d , то при определенной степени измельчения она становится заметной. При этом должен быть учтен коэффициент пропорциональности k , величина которого зависит как от самого порошка, так и от пластинки. Этот коэффициент имеет размерность поверхностного натяжения. Далее H пропорциональна поверхности S пластинки. Итак

$$H = k \frac{S}{d}. \quad (33)$$

Мерой силы сцепления является количество порошка G , остающееся на пластинке при ее повороте на 90° . Эту величину можно вычислить по уравнению

$$H = Gg, \quad (34)$$

где g — ускорение силы тяжести.

Отсюда для среднего диаметра частицы d получим

$$d = \frac{kS}{Gg}. \quad (35)$$

При образовании смеси порошков из «прилипающего» и «неприлипающего» вещества сила сцепления H соответствует процентному содержанию «прилипающего» порошка. При смешивании двух «прилипающих» порошков сила сцепления, ожидаемая согласно вышеприведенному уравнению, может быть определена, если принять для d среднюю арифметическую средних диаметров частиц каждого порошка. И обратно: можно определить d экспериментальным путем, причем истинный средний диаметр частиц получается независимо от функции распределения. Ошибки могут быть вызваны тем, что очень мелкие

частицы будут обволакивать крупные, и истинный диаметр последних будет учтен неправильно.

При определении технологических характеристик порошков в узком смысле этого слова (насыпной вес, текучесть, прессуемость) также проявляется стремление к унификации терминологии и стандартизации методов исследования.

Для проверки идентичности оборудования и условий исследования уместно провести исследования на эталонном порошке, свойства которого известны. Швальбе [177] вносит некоторые предложения по стандартизации с учетом новейших данных и на базе американских стандартов.

Берншторф и Мозер [178] исследовали насыпной вес железных порошков, обращая особое внимание на равномерную скорость заполнения и количество подаваемого порошка. Они нашли, что рассеяние довольно велико уже по причине естественной неравномерности частиц порошка, поэтому нужно учитывать возможность колебаний плотности неспеченного брикета в $\pm 5\%$. Рассеяние, конечно, уменьшается с уменьшением размеров частиц; очевидно, порошки в этом случае более однородны. Насыпной вес во многом зависит также от формы частиц и внешних условий при обработке порошков. Названные авторы указывают на колебания насыпного веса, вызванные возможным разделением смеси (расслоение), и приходят к выводу, что вообще насыпному весу как характеристике порошка не следует приписывать слишком большого значения. Заслуживает внимания уменьшение насыпного веса некоторых порошков до 10% вследствие присадки графита.

Брияк и Квасный [179] описывают лабораторную установку для определения объема утряски порошков, которая состоит только из стандартных деталей и в которой сотрясение также стандартизовано с помощью электромагнита с прерывателем. Так как учтены все факторы, могущие повлиять на измерения, то эта установка дает хорошо воспроизводимые результаты.

Текучестью порошков серебра занимался Кейл [179 a]. Использование порошков серебра для порошковой металлургии часто затрудняется их склонностью к образованию крупных скоплений частиц. Так как эти скопления плохо распадаются, то оказывают сильное влияние на текучесть порошка. Кейл исследовал зависимость текучести порошка серебра от длительности его нахождения на воздухе при повышенной и комнатной температурах. Полученные им результаты заставляют предполагать, что текучесть зависит не только от структуры частиц, но и в значительной мере от химических изменений на их поверхности. Образование крупных скоплений частиц удалось значительно снизить термической обработкой при температуре $250\text{--}350^\circ$ с последующей выдержкой при комнатной температу-

ре (искусственное и естественное старение). При этом происходит незначительное поверхностное окисление, которое можно обнаружить микроскопическим исследованием полированных листов серебра, подвергнутых такой же обработке. Примесь порошка из менее благородного металла замедляет прежде всего естественное старение порошка серебра.

Гораздо труднее определять характеристики прессуемости порошков. Имеется много предложений, однако до сих пор не разработан общепринятый метод.

Конopiцкий [180] выражает зависимость между давлением прессования и достигаемой плотностью следующим уравнением:

$$P = A \lg \frac{P_0}{P_P} \quad (36)$$

где P — давление прессования;

P_0 — объем пор при давлении прессования, равном нулю;

P_P — объем пор при давлении прессования P ;

$A = \operatorname{tg}(90 - \alpha)$, где α — угол наклона прямой линии, выражающей зависимость логарифма плотности неспеченного брикета от давления прессования.

Это уравнение справедливо для давлений прессования примерно от 0,5 до 3,0 т/см^2 и позволяет по двум экспериментальным точкам определять необходимое давление прессования для достижения заданной плотности. В качестве характеристики уплотняемости порошка обычно принимают m — тангенс угла наклона прямой линии. Он будет тем больше, чем лучше уплотняемость и пластичность порошка. Продолжение этой прямой до давления прессования, равного нулю, дает объем v_0 , заполняемый соответствующим порошком в исходном состоянии. Этот объем не равен величине $v_{\text{нас}}$, вычисленной из насыпного веса $\gamma_{\text{нас}}$. Различие между v_0 и $v_{\text{нас}}$ обусловлено формой частиц и состоянием поверхности.

Пригодность порошка для прессования определяется, однако, не только его уплотняемостью, но и формуемостью, под которой понимают способность порошка не распадаться после прессования и сохранять заданную форму. Айзенкольб [181] предложил принять для характеристики этого свойства коэффициент, представляющий отношение плотности брикета к «минимальному давлению» прессования. Под «минимальным давлением» прессования следует понимать давление, необходимое для получения из порошка брикета, сохраняющего свою форму. Швальбе [177] установил, что для этой цели можно также использовать отношение насыпного веса к «минимальной плотности» брикета. Смит [182] предлагает пользоваться «фактором уплотнения», который дает возможность рассчитать плотность брикета при различном давлении прессования. Этот показатель

справедлив, по его мнению, для железных, медных и бронзовых порошков. Он дает возможность по данным лишь одного измерения построить кривую зависимости плотности от давления прессования. Шварцкопф [182] выражает сомнение в том, что этот фактор даст возможность предсказывать также прочность брикетов.

По мнению Швальбе [183], прочность при изгибе брикетов является хорошим критерием прессуемости порошка. Такие исследования были впервые предложены и описаны Сканланом и Зеелигом [184]. Штерн [185] применил этот метод для характеристики нового нержавеющей стального порошка, а Комсток и его сотрудники [186] исследовали этим методом брикеты из обычного железного порошка. Более подробно об испытаниях на изгиб сообщается в гл. III.

Об исходных свойствах железного порошка можно судить по их поведению при спекании. Это использовали Хиннюбер и Рюдигер [129]. Они исследовали процесс спекания на спрессованных и неспрессованных порошках, наблюдая за определенными изменениями их свойств (плотности, проводимости, размеров), и сделали выводы относительно различных характеристик порошков. Этим методом безусловно можно установить, например, различие в активности порошков, но нельзя судить об их технологических свойствах.

Различные вопросы исследования металлических порошков затрагивают также Гетцель [187], Разумовский [188] и Куцмик [189]. Швальбе [177] предложил типовую карту характеристик металлических порошков. На этой карте (табл. 4) собраны основные характеристики порошков.

Из этой же работы взята таблица характеристики наиболее распространенных железных порошков в отожженном состоянии (табл. 5).

Химический анализ

Химический анализ металлических порошков по своей методике аналогичен общему анализу металлов. Исключением является лишь определение кислорода. Оно особенно важно вследствие очень быстрого окисления тонких порошков, а также для всех восстановленных порошков. Известен ряд различных методов определения кислорода. Недавно сообщалось еще о двух.

Незэр [190] предложил нагревать пробу порошка в угольном тигле и определять кислород в виде окиси углерода объемным методом (по количеству азота, вытесняемого из аппарата окисью углерода). Этим способом можно определить за 10—20 мин. количество кислорода в железных порошках с точностью

Образец карты для характеристик металлического порошка (по Швальбе)

Завод: _____		Характеристика порошка		Лист
		Дата испытания: _____		
Наименование порошка: _____			Микро- фотография	
Поставщик: _____				
Поставлено: _____ (дата)				
Состояние: отожжен в течение 1,5 час. при 1040° дата _____				
Гранулометрический состав				
>0,4 мм; >0,3 мм; >0,2 мм; >0,15 мм; >0,10 мм; >0,06 мм; ≤0,06 мм				
— 7,4% 11,2% 18,9% 26,8% 25,5% 10,0%				
Характеристика				
наименование	обозначение	единица измерения	значение	Химический состав % Кислород, углерод, кремний, марганец, фосфор, сера и др.
Тонкость	d^1	мм	0,15	
Полоса распределения ¹	$1/n$	tg (90— α_1)	0,52	
Полоса величин частиц	A_{90}	мм	0,035; 0,25	
Насыпной вес	$\gamma_{нас}$	г/см ³	2,59	
Насыпной объем	$v_{нас}$	см ³ /100 г	38,6	
Относительная плотность	$\delta_{нас}$	%	33,0	
Текучесть	T	сек/50 г	35,2	
Уплотняемость ²	m	tg α_2	1,02	
Относительная плотность при давлении прессования, равном 0	δ_0	%	54,0	
Минимальные плотность и давление прессования	$\gamma_{min}; P_{min}$	г/см ³ ; т/см ²	4,07; 0,4	
Формуемость		$\gamma_{нас}/\gamma_{min}$	0,64	

¹ См. график на стр. 25 [$n = \text{tg } \alpha$; $\frac{1}{n} = \text{ctg } \alpha = \text{tg } (90 - \alpha)$]. Прим. ред.

² m — коэффициент уплотнения, численно равный тангенсу угла наклона прямой, выражающей зависимость между давлением прессования и относительной плотностью. Прим. ред.

Таблица 5

Характеристика различных железных порошков в отожженном состоянии
(по Швальбе)

Характеристика			Порошок			
наименование	обозначение	единица измерения	вихревой F	RZ 11	шведский губчатый (МН 100)	шведский электролитический (20,0)
Тонкость	d'	мм	0,15	0,14	0,11	0,12
Полоса распределения	$1/n$	$\text{tg}(90-\alpha_1)$	0,287	0,425	0,351	0,595
Полоса величин частиц	A_{90}	мм	0,07—0,2	0,05—	0,04—	0,02—
Насыпной вес	$\gamma_{\text{нас}}$	г/см ³	2,48	2,48	2,38	3,35
Насыпной объем	$v_{\text{нас}}$	см ³ /100 г	40,3	40,3	42,0	29,8
Относительная плотность	$\vartheta_{\text{нас}}$	%	31,6	31,6	30,3	42,7
Текучесть	T_K	сек/50 г	40,5	37,3	37,4	28,1
Уплотняемость	m	$\text{tg} \alpha_2$	0,95	1,10	1,0	1,09
Относительная плотность	ϑ_0	%	60,0	50,5	47,0	60,5
Минимальная плотность	γ_{min}	г/см ³	4,47	4,00	3,58	4,79
Минимальное давление прессования	P_{min}	т/см ²	0,55	0,35	0,3	0,45
Формуемость	$\gamma_{\text{нас}}/\gamma_{\text{min}}$	—	0,56	0,62	0,67	0,70
Содержание кислорода	O_2	%	0,20	0,45	0,87	0,17

до 2%. Порошки других металлов могут быть исследованы с той же точностью, но за более длительный срок.

Скаули [191] разработал косвенный метод. Образец растворяют в хлорном железе и определяют получающееся двухвалентное железо, титруя перманганатом. Окисленная часть железа при этом не оказывает восстанавливающего действия на трехвалентное хлорное железо. Недостаток этого метода состоит в том, что на полученные результаты оказывает влияние водород, содержащийся в металле и образующийся иногда при растворении.

С переменным успехом были исследованы различные железные и нежелезные порошки. Автор предполагает, что метод все же является перспективным, и вместо солей трехвалентного железа можно применять соли других металлов, более благородных, чем исследуемый.

Несмотря на кажущиеся преимущества этих, а также других

предлагавшихся ранее методов определения кислорода в металлических порошках, Швальбе [177] рекомендует метод восстановления водородом. Конечно, при этом следует учитывать содержание в порошках углерода и серы; результаты будут неточными, если в порошке содержатся трудно восстанавливаемые посторонние окислы.

Новый метод определения связанного кислорода в металлах и окислах металлов описали недавно Эбернус и Ковальский [191 a]. Образец растворяют в ледяной безводной уксусной кислоте, содержащей около 9% хлористого водорода. Полученную наряду с окислом металла воду определяют титрованием раствором смеси из иода, двуокиси серы, пиридина и метанола (см. также Эбернус [191 б]).

Этим способом можно определить содержание кислорода в большинстве встречающихся в практике окислов металлов; лишь окислы олова, хрома, титана и алюминия не дают реакции с этим раствором, а реакция окислов кобальта, никеля и сурьмы затруднена. Для получения прозрачного раствора при титровании Fe_2O_3 или Fe_3O_4 следует добавить к нему концентрированную фосфорную кислоту.

Дальнейшее развитие аналитической химии металлических порошков характеризуется применением специальных методов, позволяющих быстро, точно и надежно проводить некоторые анализы, часто применяемые в порошковой металлургии.

Следует упомянуть метод хлоридов при определении азота в титане, описанный, например, Давилем [192] и в одной работе неизвестного автора [193], а также многочисленные методы определения содержания железа.

Последние большей частью предназначены для определения содержания в металлических порошках металлического железа по доле окислов двух- и трехвалентного железа. Более подробные данные об этих методах можно найти в американских стандартах [194]. В Германии об этом писал Фогель [195] и другие.

Чаще всего металлическое железо определяют путем измерения выделяющегося водорода; пробы растворяют в соляной кислоте и собирают образующийся водород. Затем титрованием, как обычно, определяют содержание в растворе двухвалентного и трехвалентного железа [196].

Точное определение железа возможно методом так называемого «внутреннего электролиза» галлоидных соединений железа, о чем сообщают Кангро и Вибке [196 a]. Этот способ особенно удобен при наличии в образце различных окислов железа или окислов и металлического железа одновременно.

Все большее значение для порошковой металлургии начинает приобретать микрохимия. Это следует из нескольких до-

кладов, прочитанных на конференции 1948 г. в Граце. Горбах [197] представил там общие данные о микрохимических методах исследования, их преимуществах и пределах применения. Малисса и Шпитци [198] рассмотрели некоторые микрохимические методы, особенно важные для порошковой металлургии, например газообъемное комбинированное микро- и макроопределение углерода по Гюнтеру и Ребентишу [199]. Они указали, что при взятии очень малых проб трудно установить истинное содержание углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miller, G. L. London, Iron and Steel Institute, 1947, (Special Report № 38), p. 8—14.
2. Leadbeater, C. J. Там же, с. 191—202.
3. Kramer, H.—Metall, 1947, Bd. 1, S. 73—76.
4. Kramer, H.—Metall, 1953, Bd. 7, S. 262—68.
5. Skaupy, E., Herrmann, R. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem.-Ztg., 1948, Bd. 49, S. 180—81.
6. Podszus, E.—Arch. Metallkunde, 1947, Bd. 1, S. 318—26.
- 6a. Petrdlik, M.—Hutnické Listy, 1953, r. 8, s. 241—46, 297—301.
7. Hüttig, G. F., Kieffer, R.—Angew. Chemie, 1952, Bd. 64, S. 41—54.
8. Hüttig, G. F.—Dechema-Monographie, 1952, Bd. 21, S. 96—115.
9. Hüttig, G. F.—Z. Elektrochem., 1953, Bd. 57, S. 534—39.
10. Theimer, O.—Kolloid-Z., 1952, Bd. 128, S. 1—6.
- 10a. Theimer, O.—Kolloid-Z., 1953, Bd. 132, S. 134—41.
- 10б. Hüttig, G. F.—Monatsh. Chem., 1953, Bd. 84, S. 272—77.
- 10в. Hüttig, G. F.—Chem.-Ingr.-Techn., 1953, Bd. 25, S. 748—58.
- 10г. Theimer, O.—Kolloid-Z., 1953, Bd. 133, S. 44—50.
- 10д. Hüttig, G. F., Ebersold, W., Sales, H.—Radex Rundschau, 1953, S. 489—93.
- 10е. Hüttig, G. F. Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids. Göteborg, Verlag Elanders, 1954, p. 979—96.
- 10ж. Hüttig, G. F., Moser, F.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1954, Bd. 2, S. 15—19.
11. Rammler, E., Glöckner, E.—Technik, 1952, Bd. 7, S. 555—57.
12. Rammler, E.—Freiberger Forschungsh. A, 1952, Bd. 4, S. 12—22.
13. Puffe, E.—Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1948, Bd. 1, S. 97—103.
14. Kiesskalt, S.—Bauwirtschaft, 1949, № 1.
15. Kiesskalt, S., Matz, G.—Vereines, dtsh. Ingr., 1951, Bd. 93, S. 58—60.
16. Sedlatschek, K., Bass, L.—Powder Metallurgy Bull., 1953, v. 6, p. 148—53.
17. Theimer, O., Moser, F.—Kolloid-Z., 1952, Bd. 128, S. 68—74.
18. Quittkat, G.—Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1949, Bd. 2, S. 6—14.
19. Faiszt, H. W., Günther, O.—Leichtmetall, 1950, Bd. 3, S. 2—13.
20. Thompson, J. S.—J. Inst. Metals, 1947, v. 74, p. 101.
21. Bernstorff, H.—Arch. Metallkunde, 1948, Bd. 2, S. 289—95.
22. Buchholtz, H.—Stahl und Eisen, 1949, Bd. 69, S. 247—56.
23. Rapatz, F., Schmidt, F. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem.-Ztg., 1948, Bd. 49, S. 180.
24. Du Pont, B. T., Fulton, R.—Iron Age, 1952, v. 169, № 17, p. 135—39.

25. Timmerbeil, H. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—
Österr. Chemiker-Ztg., 1948, Bd. 49, S. 180.
26. Rutkowski, W. Prace Glow. I. Met., 1951, t. 3, s. 259—66.
27. Поплянов, Л. Я.—Заводская лаборатория, 1949, т. 15, с. 491.
28. Dawihl, W., Schmidt, U.—Z. Metallkunde, 1949, Bd. 40,
S. 117—19.
29. Sobczyk, Z.—Hutnik Polska, 1951, t. 18, s. 305—07.
30. Petrdlik, M.—Hutnické Listy, 1950, r. 5, s. 105—11.
31. Korelman, B. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 18, p. 303—10.
32. Hüttig, G. F. In: Schwab, G. M. Handbuch der Katalyse. Wien, Springer, 1943, Bd. 6, S. 318—577.
33. Fricke, R. u. a.—Naturforsch. und Med. Deutschl. and Bd. 28,
S. 2—167.
34. Hedvall, J. A. In: Schwab, G. M. Handbuch der Katalyse. Wien, Springer, 1943, Bd. 6, S. 578—628.
35. Forestier, H. I. Plansee-Semin. «De re metallica», Reutte, 1952.—
Angew. Chemie, 1952, Bd. 64, S. 481.
36. Поснехов, Д. Р.—Ж. прикл. химии, № 1, 1949.
37. Lihl, F.—Monatsch. Chem., 1950, Bd. 81, S. 632—46.
- 37a. Rutkowski, W., Razumowski, B., Glińska, I.—Prace I.
Met. 1952, t. 4, s. 153—59.
- 37b. Petrdlik, M.—Hutnické Listy, 1953, r. 8, s. 252—54.
38. Drapeau, J. F.—Iron Age, 1948, v. 161, № 15, p. 92—94.
- 38a. Razumowski, B.—Prace IMH, 1954, t. 6, s. 188—99.
- 38b. Schreiter, W.—Freiberger Forschungsh., 1953, Bd. 3, S. 45—50.
39. Canda, C. I. internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr.
Chem.—Ztg., 1948, Bd. 49, S. 178.
40. Naeser, G., Steffe, H., Scholz, W.—Stahl und Eisen, 1948,
Bd. 68, S. 346—53.
41. Siepmann, H.—Stahl und Eisen, 1953, Bd. 73, S. 360—64.
- 41a. Nonnenmacher, H. In: Ullmanns Encyclopädie der technischen
Chemie, 3 Aufl. München—Berlin, Urban und Schwarzenberg, 1951, Bd. 1,
S. 916—33.
- 41b. Nonnenmacher, H.—Z. Elektrochem., 1953, Bd. 57, S. 512—18.
42. Gardam, G. E. London, Iron and Steel Institute, 1947 (Special
Report № 38), p. 3—7.
43. Anonym.—Mater. and Methods, 1950, v. 32, № 3, p. 136—38.
44. Ljungberg, I.—Stahl und Eisen, 1954, Bd. 74, S. 279—85.
45. Drumiler, D. W., Moulton, R. W., Putnam, G. L.—Industr.
and Engng. Chem., 1950, v. 42, p. 2009—102.
46. Brafman, M.—Hutnik (Polska), 1951, t. 18, s. 285—90.
- 46a. Kayser, O., Pawlick, F., Reichel, K.—Metall, 1954, Bd. 8,
S. 532—37.
47. Eckardt, W. U. S. Bur. Mines, Inform. Circ., 1948, 7466.
- 47a. Ibl, N., Trümpler, G.—Helv. chim. Acta 35, 1952, Liefg. 1,
S. 363—74.
48. Kroll, W. J. I. Plansee-Semin. «De re metallica», Reutte 1952.—
Angew. Chemie, 1952, Bd. 64, S. 484.
49. Meister, G.—Metal Progr., 1948, v. 53, p. 515.
- 49a. Anonym.—Metal. Ind., 1954, v. 84, № 22, p. 468.
50. Clasing, M., Sauerwald, F.—Z. Elektrochem., 1950, Bd. 34,
S. 358—61.
51. Chuk-Ching, Ma.—Industr. and Engng. Chem., 1952, v. 44,
p. 342—46.
52. Andrieux, J. L.—Rev. Métallurgie, 1948, v. 45, p. 49.
53. Pelzel, E. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr.
Chem.—Ztg., 1948, Bd. 49, S. 179.

- 53a. Rutkowsky, W. Biul Inform. Inst. Minist. Hutn., 1954, t. 5, № 3, s. 9—11.
54. Pfeil, L. B. London, Iron and Steel Institute 1947 (Special Report № 38), p. 47—51.
55. Поспехов, Д. А.—Ж. общ. химии, 1948, т. 18, с. 613.
56. Anonym.—Affinidad, 1950, v. 27, p. 363—65.
57. Hohn, H.—Österr. Chem.-Ztg., 1948, Bd 49, S. 15—24, 60—68, 102—14.
58. Pawlek, F.—Z. Metallkunde, 1950, Bd 41, S. 451—53.
59. Mayer, A., Vogt, E.—Kolloid-Z., 1952, Bd 125, S. 174—75.
60. Lihl, F.—Z. Metallkunde, 1953, Bd 44, S. 160—66.
61. Lihl, F., Zemsch, P.—Z. Elektrochem., 1952, Bd 56, S. 985—87.
- 61a. Kaloč, J.—Hutnické Listy, 1954, r. 9, s. 83—88.
62. Granberg, W. J.—Iron Age, 1947, v. 160, № 26, p. 70.
63. Chiotti, P., Rogers, B. A.—Metal Progr., 1951, v. 60, № 3, p. 60—65.
64. Gibb, T. R.—Trans. Electrochem. Soc., 1948, v. 93, p. 198.
65. Wiberg, E.—Angew. Chemie, 1953, Bd 65, S. 16—33.
66. Zabel, H. W.—Chem. Ind., 1947, Bd 60, № 1, S. 37—38.
67. Stoddard, C. K. und Pietz, E. Bur. of Mines, Rep. Invest. 4153, 1947.
68. Wartman, S. F. Titanium Symposium, Office of Naval Research, Paper 4, 1948.
69. Isaza, J. P., Shaler, A. J., Wulff, J. Met. Techn. 14 (Sept. 1947) T. P. 2277.
70. Kroll, W. J. u. a.—Trans. Electrochem. Soc., 1947, v. 92, p. 187.
71. Lilliendahl, W. C., Rentschler, H. C.—Trans. Electrochem. Soc., 1947, v. 91, p. 237.
- 71a. Rutkowski, W.—Prace IMH, 1954, t. 6, s. 176—83.
72. Wormer, H. W.—Chem. Engng. and Mining Rev., 1948, v. 40, p. 254.
73. Lautié R.—Bull. Soc. chim. France, 1947, p. 974.
- 73a. Rödel, H.—Metall, 1953, Bd 7, S. 703—05.
- 73b. Franßen, H.—Metall, 1954, Bd 8, S. 365—68.
74. Brownlee, L. D., Geach, G. A., Rainé, T. London, Iron and Steel Institute, 1947 (Special Report № 38), p. 73—77.
75. Trapp, G. J., Berry, B. E., Burden, H., Oliver, A. E., Rainé, Там же, с. 92—98.
76. Kieffer, R., Kölbl, F.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, p. 4—17.
77. Fattinger, V. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 17, p. 295—302.
78. Honda, K.—Nippon Kinzoku Gakkai—Si, 1937, № 1, p. 3—7.
79. Néel, L.—C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 1947, v. 224, p. 1488—90; 1550—51.
80. Steinitz, R.—Powder Metallurgy Bull., 1948, v. 3, p. 124.
81. Dannöhl, W.—Stahl und Eisen, 1953, Bd 73, S. 65—81.
82. Lihl, F.—Acta phys. austriaca, 1951, Bd 4, S. 360—79.
- 82a. Sauerwald, F.—Kolloid-Z., 1943, Bd 104, S. 144—60.
83. De Kok, W. J., Waterman, H. I.—J. Appl. Chem., 1951, p. 196—98.
84. Müller, R., Krainer, H. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem.-Ztg., 1948, Bd 49, S. 179.
85. Hüttig, G. F., Machenschalk, R.—Monatsch. Chem., 1952, Bd 83, S. 1418—425.
86. Raub, E.—Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1952, Bd 5, S. 153—60.
87. Hund, F., Müller, J.—Naturwissenschaften, 1951, Bd 38, S. 302.
88. Hund, F., Trägner, E.—Naturwissenschaften, 1952, Bd 39, S. 63.
89. Hund, F., Moshaf, E.—Там же, с. 209.
90. Hund, F.—Z. Elektrochem., 1952, Bd 56, S. 609—12.

91. Rostoker, W. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. № 2437, 1948, X.
92. Lihl, F., Wagner, H., Zemsch, P.—Z. Elektrochem., 1952, Bd 56, S. 612—19.
93. Lihl, F., Wagner, H., Zemsch, P.—Там же, с. 619—24.
94. Rienäcker, G.—Chem. Technik, 1953, Bd 5, S. 61—64.
95. Hüttig, G. F., Vidmajer, A.—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1953, Bd 272, S. 40—44.
96. Hüttig, G. F., Vidmajer, A., Koberstein, E.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1953, Bd 1, S. 82—96.
97. Lihl, F., Demel, A.—Z. Metallkunde, 1952, Bd 43, S. 307—10.
98. Lihl, F.—Там же, с. 310—12.
99. Reinäcker, G., Maas, J.—Wiss. Z. Univ. Rostock, Reihe Mathematik und Naturwiss., 1951/1952, Bd 1, S. 33—37.
100. Гельд, П. В.—Докл. АН СССР, 1948, т. 61, с. 495—98.
101. Batten, W. L.—Steel, 1953, v. 133, № 25, p. 78—81.
- 101a. Anonym—Steel, 1949, v. 124, № 19, p. 114.
- 101b. Grobe, A. H., Roberts, G. A.—J. Metals, 1951, v. 3, (Trans. AIME 191), p. 125—30, 1076.
- 101b. Grobe, A. H., Roberts, G. A. Precis. Metal Moldg., 1952, v. 10, VI, p. 23—26, 67—70; VIII, p. 36—38, 74—75.
102. Nassenstein, H.—Chem.-Ingr.-Techn., 1952, Bd 24, S. 272—77.
103. Копоричку, К.—Radex Rundschau, 1948, S. 141—48.
104. Федорченко, И. М.—Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1951, с. 411—18.
105. Williams, J.—J. Iron and Steel Inst., 1952, v. 172, p. 19—24.
106. Clasing, M., Sauerwald, F.—Z. anorgan und allgem. Chem., 1952, Bd 271, S. 81—87.
107. Schreiner, H.—Z. anorgan und allgem. Chem., 1950, Bd 262, S. 113—21.
108. Левин, А. И., Помосов, А. В.—Докл. АН СССР, 1950, т. 72, с. 1075—78.
109. Hüttig, G. F.: Berg- und Hüttenmänn. Monatsch., 1949, Bd 94, S. 282—84.
110. Помосов, А. В., Рогаткина, Т. Н., Левин, А. И.—Ж. прикл. Химии, 1951, т. 24, с. 720—22.
111. Hedvall, J. A. Einführung in die Festkörperchemie. Braunschweig. Vieweg & Sohn, 1952.
- 111a. Schubert-Birkenstaedt, M.—Z. anorgan und allgem. Chem., 1954, Bd 276, S. 227—35.
112. Fricke, R. u. a.—Z. Elektrochem. 1936, Bd 42, S. 881; 1939, Bd 45, S. 254.
- 112a. Fricke, R., Heinle, K.—Z. Elektrochem. 1951, Bd 55, S. 261—73.
113. Hund, F., Fricke, R.—Naturwissenschaften, 1950, Bd 37, S. 424—25.
114. Kittel, C.—Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 810—11.
115. Néel, L., Weil, L., Felici, N.—Ann. Univ. Grenoble, 1946, Bd 22, S. 71—85.
116. Néel, L.—C. R. hebd. Séances Acad. Sci., 1947, v. 224, p. 1488—90.
117. Néel, L.—Там же, с. 1550—51.
118. Kittel, C.—Phys. Rev., 1946, v. 70, p. 965—72.
119. Frenkel, J., Dorfman, J.—Nature, 1930, v. 126, p. 274—75.
120. Kittel, C.—Rev. Mod. Physics, 1949, v. 21, p. 541—83.
121. Weil, L.—J. Phys. et Radium, 1951, v. 12, p. 437—47.
122. Weil, L.—C. R. hebd. Séances Acad. Sci., 1948, v. 227, p. 1347—49.
123. Weil, L.—C. R. hebd. Séances Acad. Sci., 1947, v. 225, p. 229—30.
124. Kopelman, B.—Electr. Engng., 1952, v. 71, p. 447—51.

125. Bertaut, F.—C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., 1949, v. 229, p. 417—19.
126. Weil, L. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz 1948.—Österr. Chem.—Ztg., 1948, Bd 49, S. 179.
127. Hüttig, G. F., Rainer, H.—Powder Metallurgy Bull., 1948, v. 3, p. 48—60. Rainer, H.—I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem.—Ztg., 1948, Bd 49, S. 196.
128. Hedvall, J. A.—Там же, с. 176.
129. Hinnüber, J., Rüdiger, O.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1952, Bd 23, S. 475—82.
130. Hunger, J., Pawlek, F.—Arch. Metallkunde, 1947, Bd 1, S. 385—400.
131. Grivet, P., Bertein, F., Bruck, H., Robillard, J.—Rev. Métallurgie, 1948, v. 45, p. 38—48.
132. Bernard, R.—I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem.—Ztg., 1948, Bd 49, S. 184.
133. Power, A. D., Kakascik, I. M. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 19, p. 311—19.
134. Franklin, A. D., Campbell, R., Weinman, J.—J. Appl. Phys., 1953, v. 24, p. 1040—045.
135. Delisle, L.—J. Metals (Trans. AIME), 1949, v. 1, p. 228—32.
136. Ford, S. D., Mott, B. W.—Metal Treatm. and Drop Forging, 1951, v. 18, p. 360—62.
137. Kuczynski, G. C., Zavarine, J. N.—Mikrokopie, 1949, Bd 4, S. 193—201.
138. Walton, W. H.—Nature (London), 1948, v. 162, p. 329.
139. Feret: nach Walton (см. [138]).
140. Wilson, B. W.—Austral. J. Appl. Sci., 1950, v. 1, p. 235—42.
141. Hendus, H., Nowotny, H. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem.—Ztg., 1948, Bd 49, S. 184.
142. Regler, F.—Там же, с. 185.
143. Neith, A.—I internat. pulvermetall Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem.—Ztg., 1948, Bd 49, S. 185.
144. Yudowitch, L.—J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 174, 181.
145. Bertaut, E. F.—Acta crystallogr., 1950, v. 3, p. 14—18.
146. Kopelman, B., Gregg, C. C.—J. Phys., Colloid, Chem., 1951, v. 55, p. 557—63.
147. Anonym.—Metallurgia (Manchester), 1952, v. 45, p. 49—51.
148. Burden, H., Barker, A.—J. Inst. Metals, 1948/1949, v. 75, p. 51—68.
149. Carman, P. C., Malherbe, P. le R.—J. Soc. chem. Ind., 1950, v. 69, p. 134—43.
150. Carman, P. C., Malherbe, P. le R.—J. Appl. Chem., 1951, v. 1, p. 105—08.
151. Carman, P. C., Arnell, J. C.—Can. J. Res., Sect. A, 1948, v. 26, p. 128—36.
152. Дерягин Б., Фридлянд Р., Крылова В.—Докл. АН СССР, 1948, т. 61, с. 653.
153. Truesdale, E. C. Metal Powder Assoc., 3rd Ann., Spring Meet., 1947, v. 35.
154. Lea, F. M. London, Iron and Steel Institute 1947 (Special Report № 38), p. 35—36.
155. Carman, P. C. Proc. Roy. Soc. (A), 1950, v. 203, p. 55.
- 155a. Leach, L. G., Ratcliffe, S. W., German, W. L.—Trans. Brit. Ceram. Soc. (London), 1953, v. 52, p. 145—51.
156. Knudsen, M.—Ann. Physik, 1908, Bd 28, S. 75, 999.
157. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.—J. Amer. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 309—19.

- 157a. Brunauer, S., Emmett, P. H.—J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 1553.
158. Unger, S.—Wiss. Z. Univ. Rostock, Reihe Mathematik und Naturwiss., 1952/1953, Bd 2, S. 81—91.
- 158a. Unger, S.—Chem. Technik, 1953, Bd 5, S. 529—30.
159. Reinäcker, G., Unger, S.—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1953, Bd 274, S. 47—71.
160. Schubert, Y., Kopelman, B.—Powder Metallurgy Bull., 1952, v. 6, p. 105—09.
161. Haertlein, J. B., Sachse, J. F. Symposium on Testing Metal Powders and Metal Powder Products (ASTM Special Techn. Publ. № 140), p. 75—87.
162. Harkins, W. D., Jura, G.—J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 1366.
163. Schreiner, H.—Metal Powder Rep., 1948, v. 2, № 12, p. 192.
164. Calvet, E.—C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 1951, v. 232, p. 964—66.
165. Weil, L.—C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., 1948, v. 227, p. 48—50.
166. Jacobson, A. E., Sullivan, W. F.—Analyt. Chem., 1947, v. 19, p. 855.
167. Kopelman, B., Gregg, C. C. Amer. Inst. Mining Metallurg. Engr. T. P., 1949, № 2434.
168. Roller, P.—ASTM Special Techn. Publ., № 140, p. 56—67.
169. Seelig, R. P.—Там же, с. 68—74.
170. Kramer, J.—Z. Phys., 1949, Bd 125, S. 739—56.
171. Haxel, O., Houtermans, F. G., Seeger, K.—Z. Phys., 1951, Bd 130, S. 109—23.
172. Pollard, R. E.—J. Res. Nat. Bur. Standards, 1947, v. 39, p. 487—505.
173. Anonym.—J. Franklin Inst., 1948, v. 245, p. 517—20.
174. Cremer, E., Conrad, F., Kraus, Th.—Angew. Chemie, 1952, Bd 64, S. 10—11.
175. Petersen, E., Walker, P. L., Wright, C. C.—ASTM Bulletin 1952, № 183, p. 70—75.
176. Vouk, V.—Nature (London), 1948, v. 162, p. 330.
177. Schwalbe, R.—Stahl und Eisen, 1952, Bd 72, S. 898—904.
178. Bernstorff, H., Moser, F.—Arch. Metallkunde, 1949, Bd 3, S. 317—23.
179. Bryjak, E., Kwaśny, Z.—Hutnik (Polska), 1951, t. 18, s. 290—93.
- 179a. Keil, A.—Z. Metallkunde, 1953, Bd 44, S. 292—94.
180. Konopický, K. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.
181. Eisenkolb, F.—Stahl und Eisen, 1947, Bd 66/67, S. 78—82.
182. Smith, G. B.—Metal Powder Assoc., 4th Ann. Spring Meet., 1948, 29; nach Schwarzkopf, P.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, p. 32.
183. Schwalbe, R.—Stahl und Eisen, 1950, Bd 70, S. 219—27.
184. Scanlan, J. P., Seelig, R. P.—Powder Metallurgy, 1949, v. 4, p. 128—32.
185. Stern, G.—Powder Metallurgy Bull., 1950, v. 5, p. 15—16.
186. Comstock, G. J. u. a. U. S. Dept. Comm. P. B. 95054, 1948.
187. Goetzl, C. G. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Osterr. Chem.-Ztg., 1948, Bd 49, S. 184.
188. Razumowski, B.—Hutnik (Polska), 1951, t. 18, s. 333—38.
189. Kuzmick, J. F.—Metals Technol., 1948, v. 15, Techn. Publ. 2308.
190. Naeser, G.—Stahl und Eisen, 1949, Bd 69, S. 19—22.
191. Skaupy, F.—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1950, Bd 262, S. 109—12.
- 191a. Eberius, E., Kowalski, W.—Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1954, Bd 7, S. 229—34, 339—43.
- 191b. Eberius, E.—Angew. Chemie, 1945, Bd 66, S. 121—22.
192. Dawidl, W. F. D. Rept. № 3745/47, 1947.

193. Anonym — Metal Powder Rept., 1948, v. 9, № 2, p. 136—37.
194. Metal Powder Assoc. Standard 7—49 T, 1949.
195. Vogel, H. U. v. — Arch. Eisenhüttenwesen, 1949, Bd 20, S. 287—92.
196. Portessis, M. — C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., 1949, v. 228, p. 1233—34.
- 196a. Kangro, W., Wiebke, G. — Arch. Eisenhüttenwesen, 1954, Bd 25, S. 327—31.
197. Gorbach, G. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948. — Österr. Chem.-Ztg., 1948, Bd 49, S. 186—87.
198. Malissa, H., Spitzzy, H. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948. — Österr. Chem.-Ztg., 1948, Bd 49, S. 187.
199. Günther, P., Rebentisch, P.: nach Malissa und Spitzzy (см. [198]).
-

Глава III

ПРЕССОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Э. БАУМГАРТЛЬ

Важнейший процесс изготовления деталей из металлических порошков — прессование — предопределяет ряд свойств металлокерамических изделий и заслуживает поэтому особого внимания.

В течение последних лет в специальной литературе появился ряд работ, посвященных теории и феноменологии процессов прессования. Цель одних — изучить происходящие процессы и разработать на этой основе новые более экономичные методы изготовления деталей, других — усовершенствовать производственные процессы порошковой металлургии путем объединения процессов прессования и спекания в один процесс горячего прессования или спекания под давлением.

ХОЛОДНОЕ ПРЕССОВАНИЕ

Процессы при прессовании

Фундаментальные работы Бальшина, относящиеся к довоенному периоду, привлекают большое внимание также и в настоящее время [1].

Бальшин различает при прессовании четыре последовательные стадии, протекающие при различном давлении прессования и частично перекрывающие друг друга. Однако не обязательно, чтобы при всех случаях прессования происходили четыре стадии. При первой стадии преодолеваются силы отталкивания между частицами, причем работа прессования в основном расходуется на преодоление межчастичного трения. Вторая стадия характеризуется разрушением мостиков, проникновением малых частиц в поры и деформацией частиц. При этом большая часть работы прессования расходуется на преодоление трения о стенки матрицы. На третьей стадии образуются «агрегаты» частиц, при этом поверхности их сглаживаются и механически сближаются, что позволяет проявиться силам притяжения. На этой стадии работа прессования, необходимая для наклепа, накапливается в виде остаточных напряжений. При дальнейшем

повышении давления прессования (на четвертой стадии процесса) происходит пластическая деформация и разрушение частиц порошка. Работа прессования превращается на этом этапе в

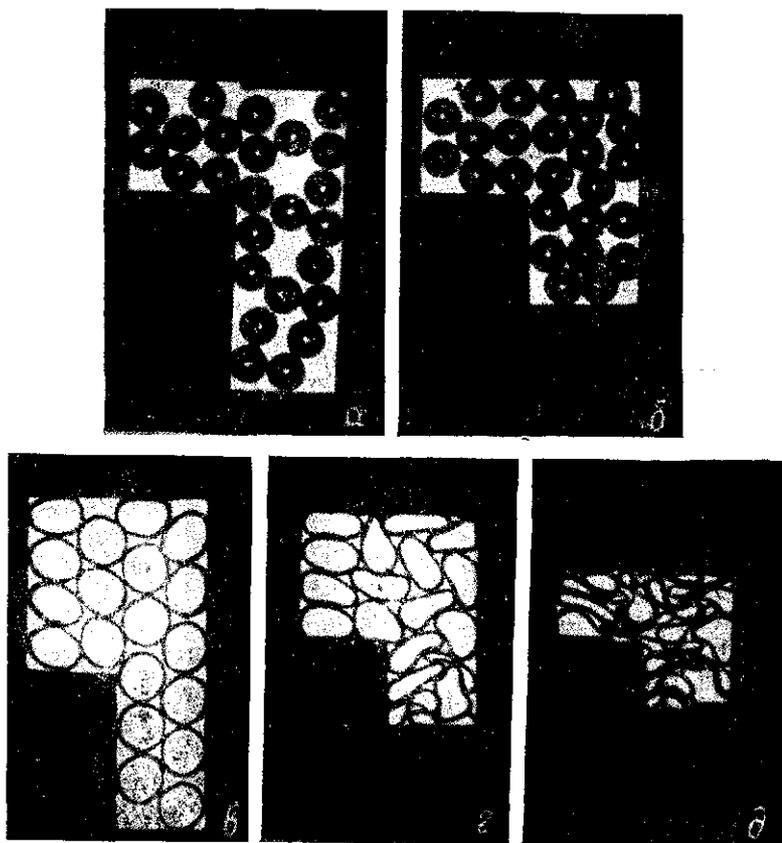


Рис. 9. Модельные представления о процессе прессования порошков: а — засыпка; б, в — разрушение арочных завесаний («мостиков»); г — начало деформации частиц; д — после прессования (Зеелиг)

работу деформации и отрыва. Отдельные процессы можно было наблюдать при испытании модели, в которой частицы порошка были заменены резиновыми телами различных размеров (рис. 9).

Зависимость между давлением прессования и плотностью

Многие исследователи пытались установить действительную для всех случаев зависимость между применяемым давлением прессования и плотностью. Конопицкий [2] пришел к выводу,

что зависимость между применяемым давлением прессования и плотностью готового изделия выражается логарифмической функцией

$$P = A \ln \frac{P_0}{P_P}, \quad (1)$$

где P — удельное давление прессования;

A — константа;

P_0 — экстраполированное значение для объема пор при $P = 0$;

P_P — объем пор при давлении прессования, равном P .

При проверке этой зависимости путем математического исследования результатов, полученных на сильно идеализированных полых телах, Торре [3] удалось подтвердить формулу (1), причем была выведена следующая зависимость:

$$P = 2 \sigma_s \ln \frac{1}{P_P} + C, \quad (2)$$

где C — новая константа величиной

$$C = 2 \sigma_s - \ln P_0, \quad (2a)$$

σ_s — предел текучести частиц металлического порошка; для твердых порошков σ_s примерно равен пределу прочности при сжатии. Константа A из уравнения (1), следовательно, зависит от предела текучести частиц порошка и соответствует в системе десятичных логарифмов значению $4,6 \sigma_s$. Совпадение фактических и вычисленных (рассчитанных) значений показано в табл. 6.

Таблица 6

Сопоставление измеренных и полученных аналитическим путем значений σ_s (по Конопицкому)

Металл	σ_s , измеренное	σ_s , вычисленное по формуле $A=4,6 \sigma_s$
Мягкое железо	20—25	23
Сталь	70—80	65
Никель	40—45	37
Хром	21—24	20
Серебро	13—15	16
Вольфрам	110	63
Молибден	60	46

Формула (2) определяет влияние предварительного наклепа частиц порошков на их поведение при прессовании (рис. 10).

В качестве верхнего предела, при котором сохраняется логарифмическая зависимость, указано давление прессования в

10 т/см², так как наступающий при более высоких давлениях наклеп частиц порошка уже не может быть учтен.

Другой логарифмический закон приводит Бальшин (дано по Липсону [4]):

$$\ln P = -L\beta + C^*, \quad (3)$$

где P — применяемое давление прессования;

β — относительный объем прессовки;

L и C — константы (Липсон обозначает L как модуль прессования).

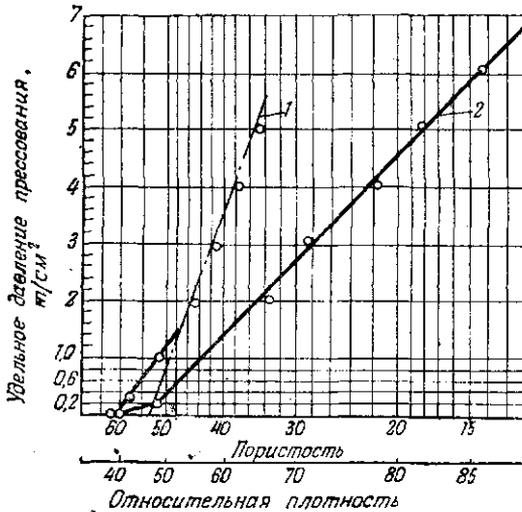


Рис. 10. Влияние наклепа на уплотняемость вихревого железного порошка (Конопицкий):

1 — в исходном состоянии (наклепанный);
2 — после восстановительного отжига при 1100°

Вместо β можно подставить значение $\frac{1}{\delta}$ (отношение плотности компактного металла γ_k к плотности прессовки γ):

$$\ln P = -\frac{L}{\delta} + C. \quad (4)$$

Модуль прессования зависит от структуры и состава порошка. Он принимает различные значения для одностороннего и двустороннего прессования, что объясняется различными условиями трения на стенках при этих способах прессования.

* Формула Бальшина внешне отличается от приведенной здесь, а именно: $\ln P = -L(\beta - 1) + C$. Однако это не только формальное различие.

Прим. ред.

Третью зависимость между давлением прессования и плотностью приводят Рутковский и Рутковская [5]. Эту же зависимость в аналогичной по содержанию форме установили Агте и Петрдлик (по Вацску [5а]). Она выражается уравнением

$$\lg \gamma = a \lg P + \lg b \quad (5)$$

или после логарифмирования

$$\gamma = b P^a, \quad (5a)$$

где γ — плотность прессования, г/см³;
 P — давление прессования, т/см²;
 a и b — константы, которые должны быть определены для каждого порошка и каждой порошковой смеси.

Распределение давления и плотности в объеме брикета

В приведенных зависимостях за основу была взята средняя плотность брикета. В действительности же давление, а следовательно, и плотность брикета имеют в различных местах разные значения в зависимости от размеров брикета и способа приложения давления.

Распределение давления и плотности при одностороннем прессовании

Известны следующие новейшие исследования распределения давления и плотности.

Дувец и Цвел [6] использовали для определения давления маленькие динамометры, которые разместили на стенках и на днище прессформы. Были применены также измерительные проволочные элементы, электрическое сопротивление которых изменялось от возникающего напряжения. Этот метод позволяет определить, как распределяется давление, и вычислить плотность только в наружных областях.

Распределение давления и плотности во внутренних областях прессовки исследовали Камм, Штейнберг и Вульф [7]. Они закладывали в прессуемый порошок тонкостенные полые свинцовые цилиндры, снабженные отверстиями; после прессования характер деформации цилиндров и отверстий устанавливали с помощью рентгенооскопии. Это дало возможность вычислить значения давления и плотности в различных местах брикета. При одностороннем прессовании наблюдается уменьшение плотности по направлению от верхнего пуансона к нижней части образца. Это же явление было замечено на плоскости, прилегающей к пуансону, в направлении от периферии к центру и на донной части образца в обратном направлении (рис. 11). Если отношение высоты брикета H к его диаметру D мало, то плот-

ность распределена довольно равномерно; неравномерность распределения плотности будет тем ниже, чем меньше значение H/D . Следует отметить, что при $H/D > 1,5$ распределение плотности несколько изменяется. К сожалению, этим методом нельзя определить распределение плотности в зонах, прилегающих

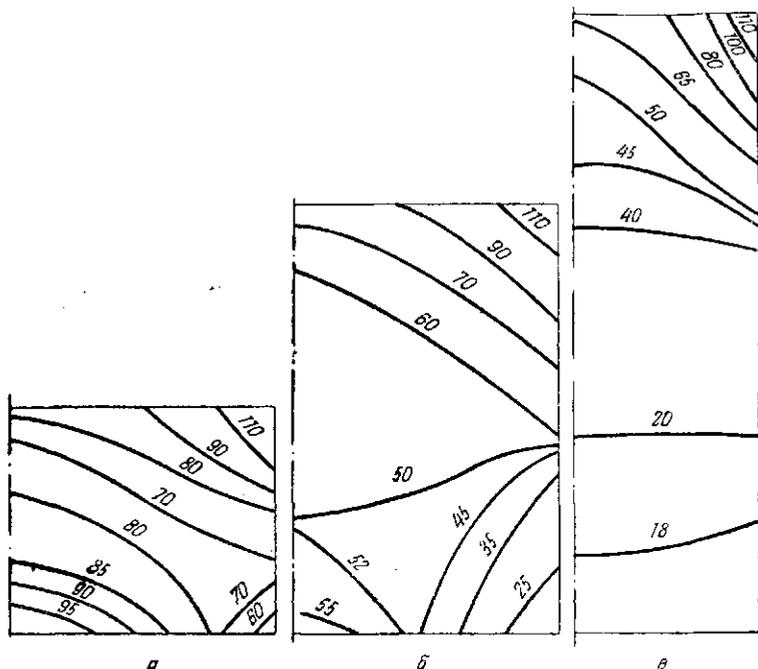


Рис. 11. Распределение плотности при одностороннем прессовании; отношение высоты брикета к его диаметру (Дувец и Цвелл):

а — 0,42; б — 0,79; в — 1,66

к стенкам прессформы. Как установил Зеелиг [1], плотность в наружной зоне уменьшается в направлении от пуансона к донной части образца при низких давлениях линейно, а при более высоких — по гиперболе. При смазке соответствующее критическое значение перемещается в сторону более высоких давлений. Повышение давления прессования до 15 т/см^2 и выше не дает заметного улучшения плотности.

Распределение давления и плотности при двустороннем прессовании

В прессформах с «плавающей» матрицей уплотнение происходит с двух сторон и достигаются значительно лучшие результаты, чем при одностороннем прессовании. Чтобы получить

Одинаковую среднюю плотность при двустороннем уплотнении, требуется на 30—40% меньшее давление, как это было установлено Лесковичем [8]. По Зеелигу [1], распределение плотности в таких брикетах примерно соответствует распределению плотности в двух брикетах одностороннего прессования, наложенных друг на друга опорными (нижними) поверхностями. Рис. 12 дает сравнительную картину одностороннего и двустороннего прессования. Так как совершенно очевидно, что распределение плотности зависит от трения о стенки прессформы,

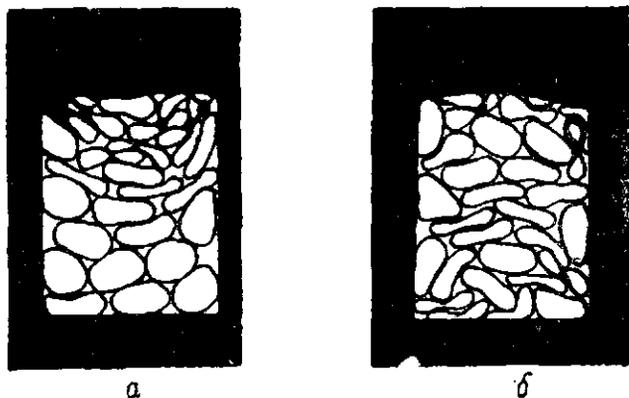


Рис. 12. Схемы одностороннего (а) и двустороннего (б) прессования (Зеелиг)

Камм, Штейнберг и Вульф [7] исследовали действие смазки этих стенок и пришли к заключению, что смазка при двустороннем уплотнении обеспечивает большую плотность, чем при одностороннем.

Влияние скорости прессования

Зеелиг [1] и Камм, Штейнберг и Вульф [7] установили в своих наблюдениях, что на получаемую плотность оказывает также действие и скорость прессования. Оказалось, что при более медленном прессовании получают брикеты большей плотности. Это влияние скорости прессования особенно заметно для мягких порошков (например, олова), в то время как для относительно твердых порошков (например, железа, никеля) оно почти незаметно. Это объясняется тем, что процесс пластической деформации частиц порошка требует некоторого времени. Повторное же применение одинакового давления или пульсирующее давление прессования приводят к большей плотности.

Трение о стенки прессформы

Как уже было сказано, неравномерность распределения плотности в брикете объясняется в основном трением о стенки прессформы. Бальгаузен [9] пытался вывести уравнение для определения этого трения исходя из аналогичных условий при трении каната. Деля длинную прессовку на ряд маленьких, лежащих друг на друге, и заменяя частицы порошка небольшим числом геометрически подобных тел, удалось получить следующее уравнение распределения давления в брикете.

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{4 \frac{H}{D} \operatorname{tg} \alpha \mu} \quad (6)$$

где P_2 — давление верхнего пуансона;
 P_1 — давление на днище прессформы;
 H — высота брикета;
 D — диаметр брикета;
 μ — коэффициент трения порошка.

Значение $\operatorname{tg} \alpha$ выводится из условий передачи усилий от частицы к частице; оно увеличивается с увеличением размеров частиц порошков.

Если $\frac{H}{D} = 1$, то уравнение (6) упрощается:

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{4 \operatorname{tg} \alpha \mu} \quad (6a)$$

Вычисленное из этого уравнения отношение давлений $\frac{P_2}{P_1}$ лежит в пределах 1,4—2.

Эти значения довольно хорошо совпадают с величиной, полученной из уравнения трения каната 1,86. Приведенная формула распределения давления может быть применена для круглых и конических брикетов.

На распределение давления оказывают влияние также силы трения между отдельными частицами порошка. В зависимости от пути прессования, т. е. от расстояния x от пуансона до частицы, определено распределение давления

$$P = \frac{x}{1-x} \sigma_{сж} \quad (7)$$

где $\sigma_{сж}$ — предел прочности при сжатии.

Измерения давления на днище прессформы при одностороннем прессовании подтверждают правильность формул (6) и (7). Для вихревых порошков установлено, что отношению $\frac{H}{D} = 1$

соответствует отношению давлений $P_2/P_1 = 1,6$. Значения P_2/P_1 являются постоянными для всех сортов порошков.

Неравномерность распределения давления в брикете во время его изготовления ведет к упругим деформациям, которые могут разрушить брикет при выпрессовывании, и усадке при спекании. Эти деформации можно устранить, если сделать пресс-форму слегка конусообразной. Приведенное уравнение может быть использовано для необходимых расчетов при одностороннем прессовании.

Влияние смазки

Смазывающие материалы при прессовании употребляют большей частью для того, чтобы за счет уменьшения трения о стенки пресс-формы достичь большей плотности брикета. Это подтверждают Зеелиг [1], а также Камм, Штейнберг и Вульф [7]. Лихтман и Ребиндер [10] устанавливают, что при применении активных смазывающих средств (поверхностно активные вещества. — *Прим. ред.*) можно достичь совершенно иных результатов. Расхождение мнений по вопросу о роли смазки можно объяснить тем, что прежде смазочные вещества изыскивали и применяли чисто эмпирически, без какого-либо физико-химического обоснования и без выяснения характера их воздействий.

Поверхностно активные вещества облегчают пластическую деформацию за счет упругой. Одним из таких веществ является олеиновая кислота, которую в нужном количестве добавляют к порошку. Если в качестве растворителя применяется бензол, после его испарения образуется мономолекулярное покрытие, препятствующее коагуляции частиц порошка.

Опыты, проведенные с вихревым железным порошком, полученным восстановлением прокатной окатыши, а также с медными и оловянными порошками, показали повышение плотности (табл. 7).

Таблица 7
Влияние олеиновой кислоты на пористость брикетов
(по Лихтману и Ребиндеру)

Металл	Насыпной вес порошка г/см ³	Давление прессования т/см ²	Прессование				
			без смазки		с олеиновой кислотой		
			плотность г/см ³	пористость %	плотность г/см ³	пористость %	
Железо	2,25	{	1	4,6	42	5,0	36
			5	6,47	18	6,92	13
Медь	1,62	{	2	—	36	—	33
			4	—	21	—	15
Олово	1,2	{	1	—	17	—	6

Снижение пористости не может быть объяснено только уменьшением трения о стенки. Благодаря присадке олеиновой кислоты повышается пластическая деформация при одновременном снижении упругих деформаций. Это подтверждается уменьшением упругого расширения образцов (так называемого упругого последействия. — *Прим. ред.*) после их освобождения из формы.

Для железных порошков, которые прессовали под давлением от 2 до 4 t/cm^2 , упругое расширение при применении олеиновой кислоты снижалось на 50—66%; для оловянных порошков (давление прессования от 0,5 до 1 t/cm^2) упругое расширение снижалось даже на 80—85%.

В результате такого уменьшения упругого расширения изготавливаемые брикеты получают более точных размеров и большей плотности, устраняется расслаивание при спекании. Следует также отметить, что примесь олеиновой кислоты улучшает коррозионную устойчивость порошка. Благодаря образованию прочных адсорбционных пленок олеиновой кислоты становится возможным длительное хранение порошков и брикетов на воздухе без окисления.

Прессование в вакууме

Прессование в вакууме, как установили Зселиг [1] и Камм, Штейнберг и Вульф [7], не оказывает влияния на плотность брикета. При спекании деталей, спрессованных в вакууме, размеры и деформации изменяются меньше, чем при спекании деталей, спрессованных в обычных условиях.

Особые методы прессования

Детали с неправильной формой поперечного сечения или сложной конструкции ранее можно было изготовлять из порошков или только сильно неоднородными по плотности, или припайванием друг к другу элементов более простой конфигурации. Применяя пресс-формы с несколькими пуансонами, каждый из которых имеет независимое перемещение, можно за один ход пресса получить сравнительно сложные детали. Об этом сообщает Зильберайзен [11, 12].

Для изготовления из железных порошков полосовой стали Незер и Цирм [13] применили процесс прокатки: железный порошок подается сверху в щель между горизонтальной парой валков и прокатывают в полосы. Толщина полосы зависит от диаметра валков: она возрастает с их увеличением. Плотность полосы можно повысить, если использовать валки с шероховатой поверхностью (так как увеличивается трение между порошком и валками).

Франсен [13 а] сообщает, что катаные полосы с успехом можно использовать в качестве исходного материала для изготовления проволоки, если разделить отдельные полосы на узкие ленты. Более подробные сведения об этом способе изготовления даны в гл. VIII и IX.

ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ

Влияние горячего прессования

При одновременном применении давления и высокой температуры удается при сравнительно малых давлениях получать брикеты такой плотности, которая недостижима при раздельном ведении процессов прессования и спекания даже при высоких давлениях и температурах и длительном спекании. Опыты горячего прессования описывают Сканлан [14] и Гетцель [15]. При оптимальных условиях достигается плотность компактного металла и соответственно лучшие физические свойства: твердость, прочность при сжатии и растяжении, удлинение. Таким образом, спекаемые стальные детали, изготовленные из высоколегированных порошков, могут обладать такими же свойствами, как отливки или поковки, а иногда и более высокими. Детали, изготовленные горячим прессованием, легко плакируются и хорошо поддаются механической обработке и могут быть изготовлены с минимальными допусками по размерам. Свойства их однородны.

Штраус [16] сообщает, что при горячем прессовании возможно снижение давления прессования (табл. 8) и сокращение времени спекания (табл. 9).

Таблица 8
Сравнительные данные о давлениях при холодном и горячем прессовании (по Штраусу)

Металлический порошок	Давление, т.см ²	
	горячее прессование	холодное прессование
Олово	0,025	0,42
Алюминий	0,014	0,56
Бронза оловожженная . .	0,042	0,56
Латунь	0,035	0,56
Карбиды	0,084	1,40

Эти преимущества объясняются тем, что при горячем прессовании порошок получает такую пластичность, которую нельзя достичь при других условиях. Штраус вводит понятие о «моменте активной деформации».

Таблица 9

Сопоставление температуры и длительности спекания при холодном и горячем прессовании (по Штраусу)

Металлический порошок	Температура плавления металла °С	Горячее прессование		Спекание после прессования	
		температура °С	продолжительность мин.	температура °С	продолжительность мин.
Алюминий	658	427	0,75	482	15
Бронза	1010	843	0,75	899	30
Медь	1083	871	0,75	954	30
Медь-никель-олово (75-8-17)	1204	871	0,65	1010	30
Никель	1455	982	0,75	1093	30
Олово	231,9	171	0,75	193	30
Серебро	960,5	788	0,75	860	30
Карбид вольфрама	—	1343	0,75	1427	60

Улучшение свойств при одновременном применении давления и высокой температуры можно было бы объяснить появлением жидкой фазы. Однако Мазинг [17] показал, что термодинамически это невозможно.

Правда, возможно снижение температуры плавления примерно на 10°, однако только при условии, что металл и расплав отделены друг от друга и испытывают различное давление, чего нет при горячем прессовании. Поэтому временное расплавление может происходить только вследствие местного повышения температуры в результате трения.

Способы нагрева

Нагревать пресс-форму и порошок можно, согласно Гетцелю [15], по-разному. Можно нагреть матрицу и порошок непосредственно на прессе в печи за счет конвекции и теплопроводности или путем индукции. Преимущество этих способов нагрева в сравнительно быстром нагревании и охлаждении деталей. Можно нагреть непосредственно прессуемую шихту или пресс-форму, пропуская через них электрический ток, что часто применяется.

Горячее прессование, несмотря на высокий коэффициент полезного действия и хорошее качество брикетов, не получило пока широкого распространения, так как еще недостаточно удовлетворительно решен ряд вопросов технологии.

Это — трудности в подборе материалов для пресс-формы с высокой жаростойкостью, в подаче защитного газа во время

процесса и предотвращении окисления матрицы и порошка. Кроме того, порошок, достигший благодаря высокой температуре большой пластичности под влиянием давления, вытекает в зазор между пуансоном и матрицей.

ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПРИ ПРЕССОВАНИИ

Р. ВИТТИГ

Для технического применения металлических порошков в производстве металлокерамических материалов необходимо правильно оценивать прессуемость этих порошков. Для этой цели Берншторф и Мозер [18] и Скэнлан и Зеелиг [19] разработали различные способы испытания.

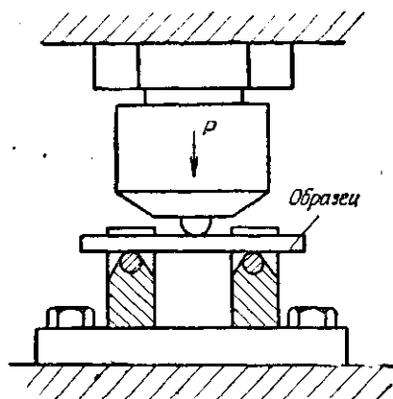


Рис. 13. Приспособление для испытания на изгиб на прессе Бригеля (Скэнлан и Зеелиг)

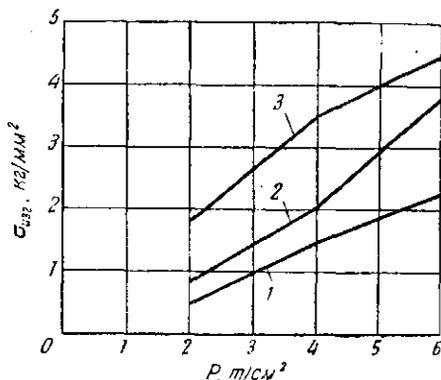


Рис. 14. Предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг.}$) в зависимости от давления прессования (P) для трех различных отожженных порошков расплавленного железа (1, 2, 3) (Берншторф и Мозер)

Авторы обоих трудов после критического рассмотрения ряда способов приходят совершенно независимо друг от друга к выводу, что лучше всего исследовать прессуемость металлических порошков, испытывая брикеты на изгиб, так как испытание на изгиб дает примерно вдвое большие значения, чем испытание на растяжение, а этим достигается более высокая точность.

Скэнлан и Зеелиг испытывали образцы, нагружая их на прессе Бригеля (рис. 13).

Даже незначительные изменения различных факторов, связанных с изготовлением брикетов, как например давление прессования, присадка смазывающих веществ, содержание кислорода, величина частиц и зернистость, заметно влияют на прочность при изгибе.

Берншторф и Мозер подчеркивают, что здесь можно говорить о своего рода прочности на отрыв; она является мерой той силы, которая необходима, чтобы преодолеть механическое сцепление между частицами порошка и силу сцепления между контактирующими поверхностями. Они исследовали различные железные порошки, сильно отличающиеся своим насыпным объемом, и установили, что более низкому насыпному весу соответствует большая прочность при изгибе. Результаты этих исследований представлены в табл. 10.

Таблица 10

Прочность при изгибе брикетов из порошков железа, изготовленных различными способами (по Берншторфу и Мозеру)

Сорт порошка	Насыпной объем порошка $\text{см}^3/100 \text{ г}$	Плотность* брикета г/см^3	Прочность при изгибе кг/мм^2
DPG — D	28	6,98	0,74
DPG — S (мягкое железо)	34	6,81	3,76
DPG — SC (чугун)	51	6,30	3,90
Вихревой	{ 39 45	{ 6,78 6,93	{ 4,34 5,23
Восстановленный:			
неотожженный	48	5,69	3,05
отожженный	54	6,58	5,56

* Давление прессования 6 т/см^2

Был исследован DPG — распыленный порошок после различных режимов нагрева. Большая чистота порошка позволяет получить более высокую прочность при изгибе. С увеличением давления прессования прочность при изгибе также повышается (рис. 14). Присадки смазывающих веществ ухудшают предел прочности при изгибе (табл. 11).

Таблица 11

Влияние смазывающих веществ на сопротивление изгибу (по Берншторфу и Мозеру и по Скандану и Зселигу)

Порошок	Присадка		Давление прессования т/см^2	Плотность брикета г/см^3	Прочность при изгибе кг/мм^2
	вид	%			
DPG (распыленный)	Графит	{ 0	6	6,55	2,24
		{ 1	6	6,56	1,48
Шведский губчатый железный порошок	«Стеротекс»	{ 0	6,3	6,47	3,23
		{ 1	6,3	6,57	2,29
Электролитический медный порошок	«Стеротекс»	{ 0	6,3	7,97	6,81
		{ 1	6,3	8,11	3,58

ЛИТЕРАТУРА

1. Seelig, R. P. In Kingston, W. E.: The Physics of Powder Metallurgy, chap. 21, p. 344.
2. Конопіcky, К.—Radex-Rundschau, 1948, S. 141—48.
3. Torre, C.—Berg- und Hüttenmännische Monatsh., 1948, Bd 93, S. 62—67.
4. Lipson, H.—Powder Metallurgy Bull., 1950, v. 5, p. 52—57.
5. Rutkowski, W., Rutkowska, H. Prace Glow. I. Met., 1949, s. 111—25.
- 5a. Vacek, J.—Hutnické Listy, 1954, r. II, № 8, s. 456—62.
6. Duwez, P., Zwell, L.—J. Metals, 1949, v. 1, p. 137—44.
7. Kamm, R., Steinberg, M. A., Wulff, J. Amer. Inst. Mining Metallurg. Engr., techn. Publ., № 2487, 1948, XII.
8. Leskovič, I. A. Dvustoronneje pressovanie poroškoobrasnych keš-čestv.
9. Ballhausen, C.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1951, Bd 22, S. 185—96.
10. Лихтман, В. И., Ребиндер, П. А.—Докл. АН СССР, 1950, т. 70, с. 851—53.
11. Silbereisen, H.—Arch. Metallkunde, 1948, Bd 2, S. 301—05.
12. Silbereisen, H.—Z. Metallkunde, 1949, Bd 40, S. 66—67.
13. Naeser, G., Zirm, F.—Stahl und Eisen, 1950, Bd 70, S. 995—04.
- 13a. Fransen, H.—Draht, 1954, Bd 5, № 2, S. 50—53.
14. Scanlan, J. P.—Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, p. 78—80.
15. Goetzl, C. G. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 15, p. 256.
16. Strauss, H. L.—Metal Progr., 1947, v. 51, p. 254—55.
17. Masing, G.—Z. Metallkunde, 1949, Bd 40, S. 89—93.
18. Bernstorff, H., Moser, F.—Stahl und Eisen, 1950, Bd 70, S. 416—20.
19. Scanlan, J. P., Seelig, R. P.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, p. 128—32.

Глава IV

ТЕОРИЯ СПЕКАНИЯ

Ф. ТЮММЛЕР

До 1948 г. проводились многие теоретические и экспериментальные исследования процессов спекания порошков, этим занимались Зауэрвальд [1], Хюттиг [2], Давиль [3], Бальшин [4], Джонс [4а] и др. В 1944 г. Хюттиг [5] сделал общий обзор состояния науки в этой области. Предложенные теории (особенно Хюттига и Зауэрвальда) давали хорошее качественное объяснение различных явлений спекания, однако обычные для того времени методы исследований не могли дать новых результатов.

Начиная с 1945 г. в специальной литературе снова появляется много сообщений, посвященных механизму процессов порошковой металлургии. Физики, физико-химики и металловеды разных стран сделали попытку глубже проникнуть в сущность этих процессов, используя современный теоретический и математический аппарат.

В первую очередь была исследована кинетика и феноменология спекания и описаны процессы в идеальных и практических условиях. Были исследованы также общие вопросы спекания и процессы спекания отдельных металлов. Можно отметить, что большая часть новых исследований подтверждает существенную роль диффузии в процессе спекания. Заслуживает внимания также и точка зрения на то, что большое значение для процесса спекания имеет течение материала, не считающая, следовательно, теорию Хюттига исчерпывающей.

Существенные сведения были получены по вопросу о начале процесса спекания; сравнительно мало количественных данных по термодинамике и термохимии спекания. До сих пор еще нет какой-нибудь общей безупречной теории, так как выводы различных авторов противоречивы.

Имеется ряд более или менее полных реферативных обзоров новых работ (например, Киффер и Хюттиг [6], Шелер [7], Зауэрвальд [8], Крон и Мак-Ки [9], Хедвалл [10], Хюттиг и Кингстон [11], Робертс [12]).

Ряд рассматриваемых ниже вопросов имеет значение не только для порошковой металлургии и химии твердого тела, но и для развития теорий холодной сварки при прессовании [13а], распыления и покрытия металлами.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ

Реакции при спекании, в том числе и в многокомпонентной системе, можно рассматривать с термодинамической точки зрения аналогично обычным химическим реакциям в конденсированных системах. Спекание чистого металлического порошка можно рассматривать как простейшую реакцию в твердом состоянии (см., однако, работу Смекала [18], гл. IV), когда развитие процесса нельзя определить по превращению вещества, а можно проследить по изменению физических свойств спекаемого тела. В противоположность этому при спекании многокомпонентных систем важным критерием является степень образования сплавов. В обоих случаях превращение свободно насыщенного порошка или спрессованного тела в спеченный продукт связано с уменьшением свободной энергии системы, так как только в этом случае возможно самопроизвольное течение процесса.

Кингстон и Хюттиг [11] сделали выборку термодинамических данных из прежних работ. Максимальная работа «реакции спекания» и соответственно «химическое сродство» для случая перехода в монокристалл порошка различной дисперсности рассчитаны Хюттигом [14] и Кингстоном и Хюттигом (см. ниже); при этом большое значение имеет работа образования поверхности. Непосредственно определить эту величину на порошках возможно лишь электрохимическим путем (измерением потенциалов), однако можно получить достаточно точные результаты и при термохимических измерениях (теплоты растворения или окисления) порошков или спеченных тел. Разность теплосодержания в обоих состояниях при спекании, по-видимому, не измеряли, хотя при анализе процессов катализа и проводили различные калориметрические определения на тонких порошках (например, Шуберт-Биркенштедт [14a]).

Изменение энтальпии ΔH , т. е. разницы теплосодержания при переходе порошок-спеченное тело, можно приравнять изменению свободной энергии (и тем самым «химическому сродству» процесса) если пренебречь членом $T\Delta S$ в уравнении

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S. \quad (1)$$

Для реакций в конденсированных системах это возможно в том случае, когда удельная теплоемкость исходного и конечного продуктов примерно одинаковы.

Принимают, что удельная теплоемкость порошков различной дисперсности изменяется очень мало и

$$\Delta F \approx \Delta H (\approx \Delta U). \quad (2)$$

Применяя порошок и спеченное тело в качестве обратимых электродов в электрохимическом процессе, можно определить

разницу потенциалов металла в обоих состояниях и рассчитать непосредственно ΔF . Зная же температурную зависимость ΔF , можно подсчитать и ΔS .

Уменьшение термодинамической стабильности порошкообразных материалов с ростом степени их дисперсности можно рассчитать лишь для некоторых простых форм частиц. Данные этого расчета сообщают Кингстон и Хюттиг [11] и Хюттиг [14]. Последний рассчитал, например, что порошок золота с размером частиц 0,1 мк обладает на 370 кал/моль, а с размером частиц в 1 мк — на 37 кал/моль большим теплосодержанием, чем компактное золото.

Важнейшими причинами термодинамической неустойчивости реальных порошков сравнительно с компактными телами можно считать:

1. Большую удельную поверхность порошков, связанное с этим значительное количество поверхностных искажений и малые радиусы кривизны.

2. Различные дефекты кристаллического строения, как-то: вакансии, искажения и напряженное состояние решетки механического или химического происхождения («активное состояние» решетки).

Наибольшее значение при спекании имеет высокая удельная поверхность порошков. Энергия, необходимая для образования этой поверхности, при спекании освобождается и составляет основную долю движущей силы процесса, хотя по абсолютной величине эта энергия относительно мала. Искажения решетки и связанное с ними активное состояние также играют важную роль, особенно значительную для неметаллических веществ при небольшой поверхностной энергии (подробнее см. стр. 164 и далее).

В общем процесс спекания с термодинамической точки зрения можно представить себе как перемещение атомов из энергетически «нвыгодных» позиций в такие, когда свободная энергия системы минимальна.

В этой связи интересно определение конечной цели реакции процессов порошковой металлургии. Классические представления Тамманна, согласно которым состоянию минимума свободной энергии отвечает идеальный монокристалл, уже давно принимаются с рядом оговорок. Многие процессы указывают, что при реальных температурах наиболее устойчивы системы с определенной дисперсностью и для каждой температуры существует определенное «структурное равновесие». Наиболее активно проводит эту точку зрения Баларю [15]; понятием структурного равновесия оперирует также Зауэрвальд [16]. Новейшие исследования мозаичной структуры кристаллов представляют в этой связи особый интерес. Рентгенографически установлено, что все кристаллы металлов с размером более 10^{-4} см состоят из отдельных

кристаллографически взаимно смещенных блоков мозаики. Еще не вполне ясно, является ли это результатом наличия примесей, сконцентрированных по границам блоков мозаики, что в конечном счете для идеально чистого металла и при достаточной длительности нагрева должно дать монокристалл без мозаики, или же такая мозаичная структура термодинамически устойчива.

По этим причинам трудно однозначно определить конечную цель реакции спекания. Но уже сейчас ясно, что получение беспористого тела не обязательно. В то время как Хюттинг [5] высказывает мнение, что порошковые (беспористые — *Прим. ред.*) тела имеют такую же термодинамическую устойчивость, как и полученные плавлением, в новых работах встречаются об этом другие мнения.

Так, Маккензи и Шутлворс [44] считают, что полное уплотнение возможно лишь при определенной исходной плотности. Согласно Райну, Биркеналю и Хагсу, поры определенной минимальной величины не могут быть удалены из спекаемого тела одним лишь нагревом. Из практики также известно, что по достижении определенной плотности дальнейшее уплотнение при помощи только спекания весьма затруднительно. Это, с одной стороны, объясняется очень малой разницей в энергетическом состоянии почти и полностью спеченного тела, а с другой — разными побочными явлениями (включения газов, примеси и т. п., см. ниже). Эти и подобные явления должны, однако, рассматриваться как побочные, и их надо исключить при рассмотрении основного вопроса.

НАЧАЛО РЕАКЦИИ СПЕКАНИЯ

Кристаллическая поверхность редко бывает идеально гладкой. Этот вопрос имеет особо важное значение для проблемы поверхностного контакта. Так как свободная энергия различно ориентированных поверхностей резко различна, должны образовываться лишь поверхности, обладающие минимальной свободной энергией. Отсюда следует, что предпочтительные макроскопические поверхности обычно обладают структурой «террасы», отдельные ступени которой всегда состоят из наиболее устойчивых поверхностей. Вследствие такой атомарной шероховатости которую можно обнаружить и в металлах, и в веществах с ионной структурой, число действительных контактов между различными частицами сначала весьма мало, даже практически неопределимо, кроме разве частного случая, когда соприкасающиеся поверхности плоские и одинаково ориентированы (Зауэрвальд [8], Френкель [17]). Тем не менее Смекал [18], Боуден [24] и другие показали наличие сравнительно большого количества контактных участков даже при спекании за счет внутренней энергии. По Смекалу, эти участки образуются из первоначальных

точечных контактов за счет сил сцепления, следовательно, в ограниченной области квазипластической деформации. Это явление должно происходить при любом соприкосновении. Согласно Шелеру [7], в таком случае вначале возникает высокое давление; с этим связано микровнедрение более твердого компонента в более мягкий.

По Шелеру, металлические поверхности, расстояние между которыми перешло через определенный предел, взаимно притягиваются силами электростатического поля. Эти силы притяжения по величине могут приближаться к межатомным силам сцепления, поэтому взаимно «сцепленные» частицы могут образовывать агрегаты, причем не отличающиеся от компактного металла (Шелер и Вульф [21]). Как указывает Боуден (см. ниже), это возможно лишь в том случае, если имеется местная деформация и связанные с ней касательные напряжения.

Шелер далее подсчитал, что силы сцепления действуют на довольно значительных расстояниях. Например, для меди при силе притяжения $2 \cdot 10^6 \text{ г/см}^2$ — на расстоянии более 120 \AA . Однако это оспаривает Орован [7]. Шелер, как и Зауэрвальд, приписывает сцеплению в начале процесса спекания большую роль.

По Смекалу, для образования контактных поверхностей необходимы силы одного порядка с силами валентной химической связью, т. е. одного порядка с теоретической прочностью. Абсолютное значение здесь все же невелико. Для образования площади контакта в $2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2$ (сравнительно с атомными размерами это очень большая величина) требуется, например, для кварца лишь $0,2 \text{ г}$ нагрузки, чтобы достигнуть молекулярной прочности порядка 10^5 кг/см^2 .

При смешивании свободно насыпанных порошков даже без применения добавочного уплотнения и вне связи с влиянием сил сцепления возникают заметные механические нагрузки, а следовательно, происходит внедрение и деформация контактов между частицами. Эти положения подтверждаются при испытании различных твердых материалов (алмаза, кварца) царапанием. Можно считать, что в элементах объема, испытывающих удлинение менее 1 мк , нет пустот, надрезов или других подобных дефектов, существенно снижающих прочность. Смекал далее установил, что освобождающаяся при трении энергия сопоставима с величиной теплоты плавления; при утряске или перемещении порошка на поверхности могут образоваться сплавы или соединения. Так, при царапании синтетического корунда кварцем или кварцевым стеклом на поверхности образовался слой, состоящий из эвтектики $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Это значит, что в местах контакта и трения температура заметно повысилась.

По Смекалу, реакции между твердыми телами начинаются в момент, когда точечный контакт переходит в поверхностный и

происходит взаимное проникновение поверхностных дефектов. Активизирующиеся в этих местах молекулярные образования можно рассматривать как «жидкую» материю. Первый новый зародыш является, таким образом, не продуктом реакции в твердом теле, а продуктом реакции между двумя компонентами, из которых по крайней мере один — жидкий. Таково «образование зародышей» в собственно реакциях в твердом состоянии.

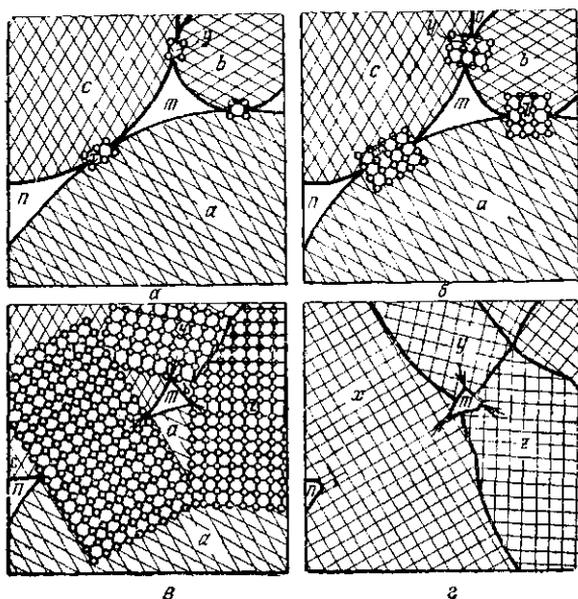


Рис. 15. Схема процесса спекания по Кингстону; рекристаллизация в местах контакта:
а — г — последовательные стадии процесса

И для процесса спекания можно принять подобный механизм начала реакции; незначительные давления, возникающие при утряске свободно насыпанных порошков, по Смекалу, достаточны для начала процесса спекания.

Шварцкопф [19] также считает возможным определенный рост первоначальных точечных контактов без внешнего подвода тепла.

Кингстон [11] предложил модель процесса спекания (рис. 15), согласно которой напряжения в местах контакта частиц приводят к образованию зон повышенной энергии. В этих местах возникают зародыши последующей рекристаллизации, которая также влияет на поведение брикетов (и свободно насыпанных порошков). Наступающая рекристаллизация вызывает процессы миг-

рации (по-видимому, лишь на достаточно близких расстояниях, сравнимых с атомными). Рекристаллизация (см. рис. 15, б, в, г) длится до тех пор, пока сохраняются первоначальные зоны более высокой энергии¹.

Кайзер, Кнаке и Странский [23] рассматривают начало процесса спекания как явление возврата. Они исследовали начальную стадию спекания меди, измеряя время, требующееся для прочного схватывания медных шариков и пластин. Контакты признавались «спеченными», если они выдерживали усилие отрыва в 0,5 г. Была исследована область температур 520—750° при длительности схватывания от 1 до 400 сек. Наблюдения показали весьма значительные колебания времени образования прочных контактов; сходимость отдельных результатов оказалась плохой.

При расчете функции распределения длительности схватывания при различных температурах была получена зависимость, приближающаяся к нормальному гауссовскому распределению. В предположении, что исследованные процессы представляют восстановление первичных местных контактов, теория приводит к аналогичному распределению.

Эти положения подтверждаются исследованиями Боудена [24]. По его данным сцепление кристаллов при относительно низких температурах не наблюдается потому, что пластическая деформация контактов вызывает напряжения, выравнивающиеся при снятии нагрузки (рис. 16). При более высоких температурах возврат «стабилизирует» контакты [23] и ведет к началу процесса спекания.

Герлах и Кнаке [25] исследовали начало процесса спекания кадмия, используя усовершенствованную установку. Они провели в одинаковых условиях сотню экспериментов и получили подтверждение нормального гауссовского распределения длительности процесса схватывания (рис. 17). Кроме того, были получены количественные зависимости «полупериода» (время, требующееся для образования 50% прочных контактов) и дисперсии от температуры, давления прессования и силы отрыва. В частности, было показано, что ухудшение процесса схватывания при снижении температуры может быть устранено небольшим повышением давления прессования.

Определенная длительность контактирования, требуемая для начала процесса спекания, обусловлена не одним лишь возвратом. По Герлаху и Кнаке, она определяется еще и временем, необходимым для перехода точечного контакта в достаточно большой поверхностный контакт.

¹ Представления Кингстона можно оспаривать; так, Шелер показал, что один лишь процесс рекристаллизации не может привести к существенному уплотнению порошка (см. стр. 157).

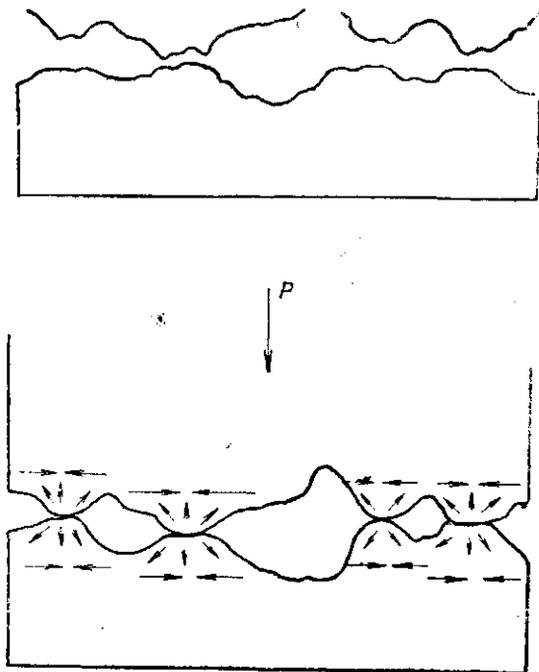


Рис. 16. Контактные участки. Модель (Бюден [24])

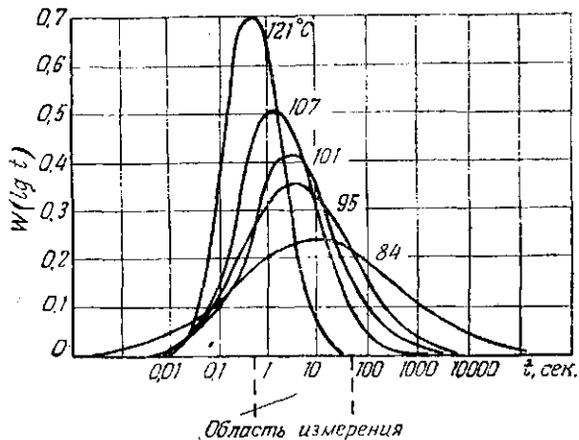


Рис. 17. Кривые распределения Гаусса для вероятности $W(\lg t)$ начала реакции спекания при различных температурах. Усилие сжатия 1,9 г, усилие отрыва 0,5 г (Герлах и Кнаке)

Мей и Эрдман-Езнитцер [26] на сравнительно больших макроскопических поверхностях исследовали зависимость температуры начала практического схватывания от взаимной ориентировки кристаллов. На рис. 18 приведена зависимость прочности на отрыв медных (приваренных) образцов. Как видно, при одинаковых прочих условиях требуется тем более низкая температура схватывания, чем меньше кристаллы повернуты друг относительно друга. Подобные же результаты получили при опытах с

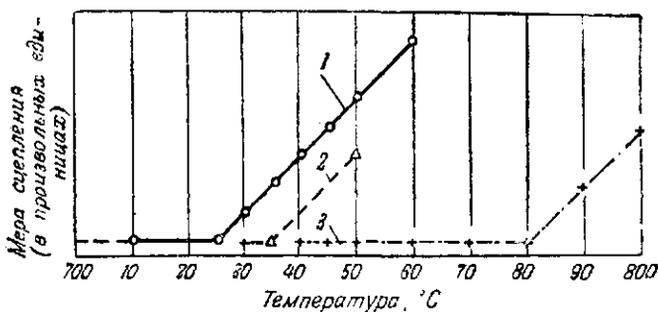


Рис. 18. Степень сцепления (прочность на отрыв) приваренных образцов меди в зависимости от температуры и взаимного расположения кристаллитов на поверхностях контакта (Мэй и Эрдман-Езнитцер):

1 — по плоскостям куба; 2 — при повороте плоскости куба на 10°; 3 — то же, на 45°

каменной солью. В этом случае было твердо установлено, что наименьшая температура схватывания (при одинаковой ориентировке) зависит от длительности опыта, т. е. процесс идет не самопроизвольно, что согласуется с данными Кайзера, Кнаке и Странского. Результаты опытов с каменной солью иллюстрирует рис. 19.

Можно далее рассчитывать энергию активации, требующуюся для процесса схватывания; она растет с увеличением разницы в ориентировке кристаллов. Отсюда следует, что процесс схватывания или спекания требует наименьшей энергии, если в местах контакта двух частиц кристаллическая решетка одной частицы является как бы продолжением другой.

Нужно принять, что эти положения касаются также и металлических систем. Если же считать, что при соприкосновении частиц возникает пластическая деформация, искажающая первоначальную ориентировку кристаллов в точках контакта (Смекал, Боуден)¹, то появится затруднение в развитии представлений о влиянии кристаллической ориентировки.

¹ В связи с этим исследования Герлаха и Кнаке, как и Кайзера, Кнаке и Странского, были проведены без учета ориентировки. Неясно также, насколько сопоставимы с этими исследованиями данные Мей и Эрдмана-Езнитцера.

Из исследований Эрдмана-Езнитцера и Мея следует, что холодная обработка меди существенно снижает температуру начала процесса эффективного спекания. Так недеформированный материал схватывается при 740° , а обжатый в холодном состоянии на 92% — уже при 350° (см. стр. 164 и далее).

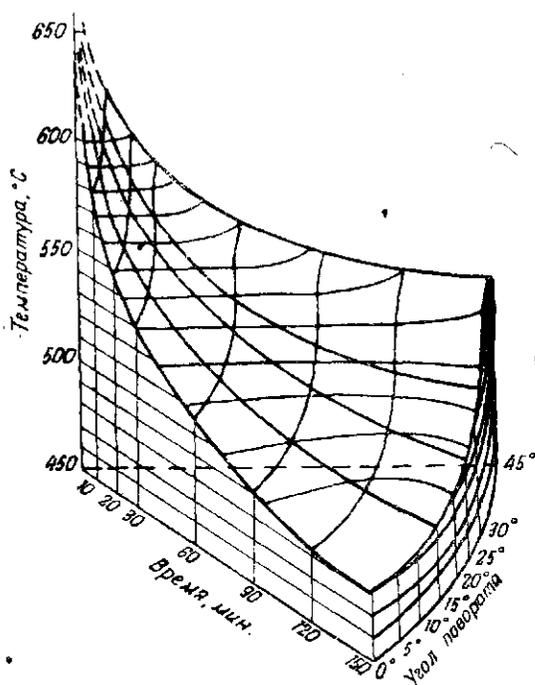


Рис. 19. Пространственная диаграмма температуры схватывания (начала сцепления) кристаллов хлористого натрия по плоскостям (100) в зависимости от угла поворота этих плоскостей и времени нагрева (Мей и Эрдман-Езнитцер)

Наглядные представления о начале процесса спекания металлических частиц даны Зауэрвальдом [8]. В стадии свободного соприкосновения сначала эффективны лишь силы сцепления (сравнить взгляды Бодена). При повышении температуры растет амплитуда колебаний атомов и тем самым улучшаются условия для взаимодействия, так как увеличивается эффективный радиус действия сил сцепления. При изменении температуры эти процессы могут быть обратимыми или необратимыми в

зависимости от того, достаточно ли прочность образующихся контактов.

Даже при низких температурах возможны процессы обмена (миграции) на соприкасающихся поверхностях вследствие высокой подвижности поверхностных атомов. Энергетически «неудобно» расположенные атомы легко покидают свои позиции и

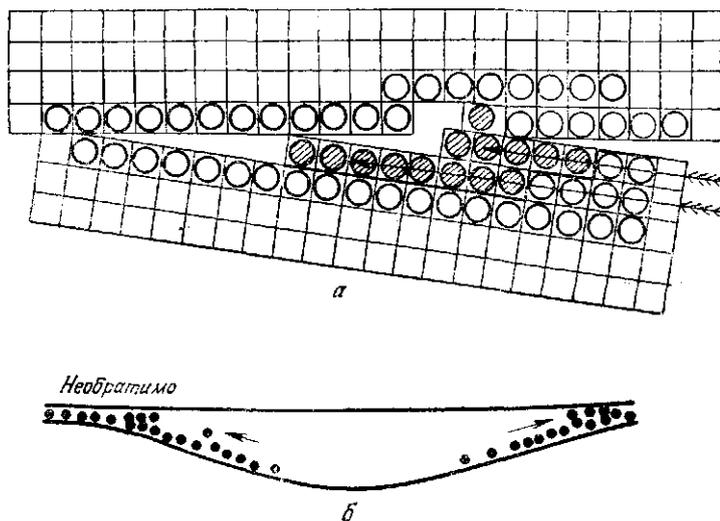


Рис. 20. Начало процесса спекания по Зауэрвальду. Миграция поверхностных атомов.

Заштрихованные кружочки — новые позиции поверхностных атомов, занятые ими в результате диффузии. Стрелки показывают направление диффузии. Жирной линией выделено начальное ступенчатое расположение этих атомов

стремятся занять более устойчивое положение. В узких, клиновидных, участках межчастичного пространства особенно легко образуются высокоподвижные поверхностные атомы, принадлежащие «одновременно» двум соседним частицам. Щели между частицами действуют как «впадины» (рис. 20). Существенно, что протекание этих процессов снижает число поверхностных атомов высокой подвижности (только при постоянной температуре).

Коллективная принадлежность поверхностных атомов, очевидно, характерна для процесса упрочнения порошкообразных агломератов, связанного с механизмом поверхностной диффузии. Однако значительное уплотнение порошкообразных тел при спекании нельзя объяснить лишь этими процессами. Неяс-

но также, совпадают ли процессы поверхностной диффузии с явлениями возврата во времени или же происходят позднее.

Модель Зауэрвальда позволяет считать, что различные физические свойства порошков или брикетов могут существенно изменяться уже при таких температурах, при которых плотность остается еще практически постоянной. Согласно измерениям Кингстона и Хюттига [11], прочность и электропроводность спекаемого медного порошка существенно повышаются

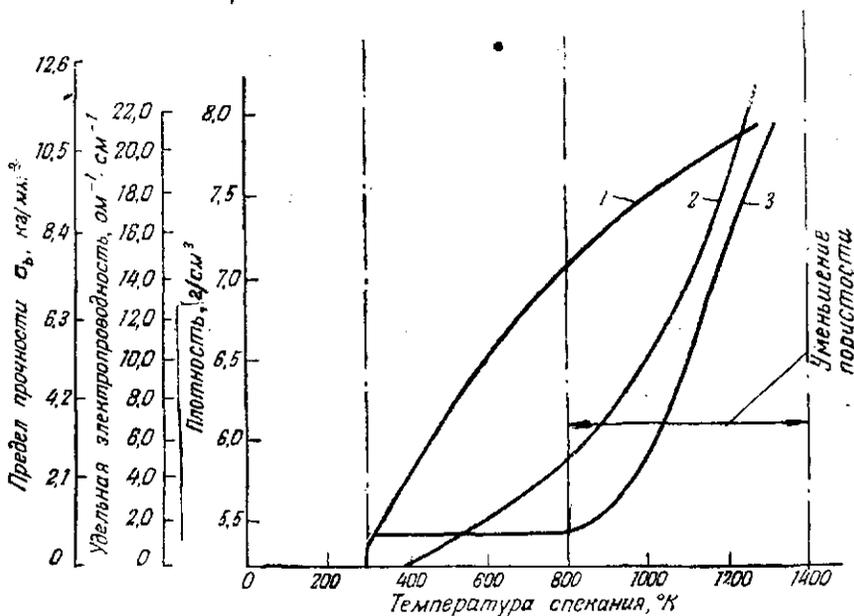


Рис. 21. Влияние температуры спекания на физические свойства порошка электролитической меди (довосстановлен, спрессован при давлении $4 \text{ т}/\text{см}^2$, спечен в течение 2 час. в токе водорода (Кингстон и Хюттиг):

1 — удельная электропроводность; 2 — предел прочности при растяжении; 3 — плотность

при относительно низких температурах, при которых наблюдается лишь весьма незначительное изменение плотности (рис. 21). Это означает, что контактная поверхность между частицами (при этих температурах) сильно выросла, а объем пор или каждой из них в отдельности практически не изменился. Это можно объяснить и чисто геометрически (для частиц правильной формы).

Даусон и Александер [27] показали, что при плотной упаковке частиц-шаров возникают одна «четырёх-» и две «треугольные» пустоты с объемом, соответственно эквивалентным объему сферы, радиус которой составляет 0,6263 и 0,3672 от ра-

двух частицы. В этом гипотетическом случае сфероидизация пор может происходить до указанных величин без изменения плотности спекаемого тела. Образующаяся при этом межчастичная контактная поверхность имеет величину порядка $0,75 r^2$ (r — радиус исходной частицы), т. е. уже довольно значительна без изменения плотности (рис. 22).

Конечно подобное значительное изменение спекшегося тела и его физических свойств без заметного уплотнения едва ли

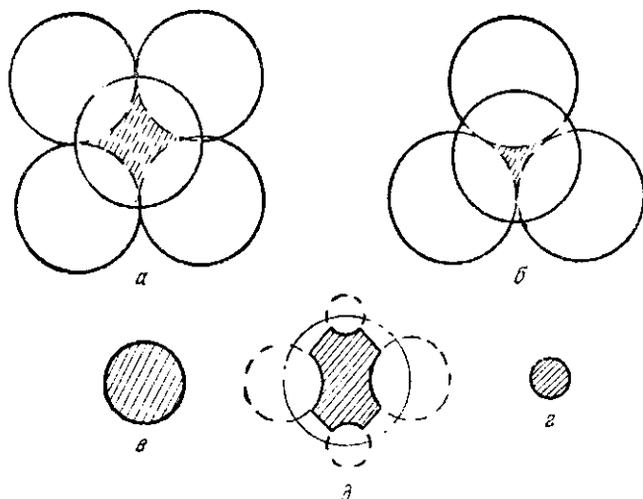


Рис. 22. «Четырехугольная» (а) и «треугольная» (б) форма пустот при плотной упаковке шаров радиусом $r=1$. Эквивалентные этим пустотам по объему поры шарообразной формы имеют соответственно размеры $r=0,6263$ (в) и $r=0,3672$ (з). Сечение контактной поверхности составляет примерно $0,75 r^2$ (д) (Смит)

возможно, предложенная схема объясняет результаты, показанные на рис. 21. Результаты, полученные при испытании медных брикетов, несомненно сохраняют свое значение, во всяком случае качественно, и для брикетов из других металлических порошков, а также при спекании непрессованных порошков. В этом случае, однако, область неизменной плотности при одновременно резком изменении физических свойств сильно сокращается.

Температура начала спекания — теоретического и эффективного — и способы ее определения также составляли предмет многочисленных исследований. Надежными явились измерения проводимости как на моделях, так и на порошках, так как это свойство более чувствительно к ранним изменениям при спекании, чем все другие (см. выше, а также гл. V). Такие эк-

сперименты легко также проводить в различных средах — вакуумной, нейтральной или восстановительной.

Давиль [22] исследовал схватываемость железного «бегунка» и железной проволоки. Изменение этой способности, принимаемой в качестве критерия начала спекания, улавливалось измерением электрического контактного сопротивления в вакууме. Переменными были время, давление и температура. Вплоть до температуры $\alpha=0,4$ (так называемая относительная температура по Тамманну; выражена в долях абсолютной температуры плавления) сопротивление (и схватываемость) очень мало изменяются. При измерении температуры схватывания другими методами также обнаружено, что для различных металлов это явление происходит в районе относительных температур $\alpha=0,43-0,5$.

На этом основании Давиль пришел к выводу о существовании некоторого температурного уровня, ниже которого спекание не происходит. Эта точка зрения противоречит точке зрения Джонса и Хюттига; исходя из современных физико-химических представлений, они считают, что нельзя говорить об определенной температуре начала процесса (хотя практически температура заметного спекания легко обнаруживается). Такое положение основано на температурной зависимости подвижности атомов, согласно уравнению Аррениуса, по которому при любой реальной температуре существует определенная, хотя и незначительная, доля атомов, обладающая необходимым уровнем энергии для перемещения.

Как бы то ни было, мы должны считаться с фактом, что спекание ниже температурного уровня Давиля действительно заторможено. Во всяком случае можно говорить здесь о начале эффективного спекания. Из исследований Гофмана и Руге [22а] холодной свариваемости различных металлов известно, что возможна безупречная сварка алюминия (под определенным давлением) даже при температуре минус 150° .

Другие исследования температуры начала спекания с помощью измерений электропроводности (см. ниже) также не свидетельствуют о наличии соответствующей температурной границы.

Хауснер и Дедрих [29], а также Хауснер и Пинто [30] исследовали начало процесса спекания порошков, установив зависимость электросопротивления от давления прессования (для неспеченных порошков) и от температуры спекания, а также определили зависимость температурного коэффициента сопротивления от зернистости. Температурный коэффициент электрического сопротивления оказался прямо пропорциональным плотности спеченного тела, т. е. с увеличением пористости этот коэффициент уменьшался. Это было связано со следующим из-

вестным фактом: температурный коэффициент электрического сопротивления в тонких пленках меньше, чем в компактном материале. Контактные участки между частицами можно рассматривать как тонкие пленки вещества. Измерения электропроводности позволили проследить начальную стадию спекания и связанное с ней увеличение контактной поверхности.



Рис. 23. Начало спекания медных частиц. Стрелки показывают образующиеся «мостики» (Лихтман)

Аналогичное исследование проводили Хауснер и Замбров [31]. Брикетты из карбонильного никеля нагревали в атмосфере водорода или аргона при 50 и 100° и измеряли падение электрического сопротивления. Образцы, нагретые в аргоне, мало изменились; в водороде — показали сильное снижение электрического сопротивления. Авторы считали, что при указанных температурах никакого общего восстановления окислов нет, но такой процесс, очевидно, идет в особых активных участках, местах искажения решетки и т. п. Эти локальные процессы приводят к улучшению контакта между частицами и являются содержанием первой стадии спекания.

К аналогичным представлениям еще раньше пришел Лихтман [28] на основе микроскопических исследований. Он показал, что нагрев в водороде при 300—400° предварительно окисленных порошков меди приводит к образованию «мостиков» (рис. 23, см. стрелки), что в первую очередь объясняется процессом восстановления окисных пленок.

Принято считать, что первые контакты между частицами порошка образуются (в спрессованном образце) преимущественно через окисную пленку. При нагреве брикета в восстановительной среде уже при 300° заметно начало восстановления. В момент перестройки решетки окисла в решетку металла подвижность атомов последнего весьма высока; соответствующие атомы (аналогично модели Зауэрвальда) будут сохранять свою высокую подвижность до тех пор, пока не найдут позиций, характеризующихся наиболее устойчивым энергетическим состоянием. Такими позициями являются ставшие металлическими контактные участки между частицами.

Этот процесс может идти при температурах, при которых поверхностная диффузия еще не получает значительного развития.

По Лихтману, при начинающемся мостикообразовании газовая фаза играет определенную роль: наиболее активные атомы испаряются и конденсируются вновь на участках со сниженной активностью. Это было подтверждено опытами с нагревом медных брикетов в вакууме при $300-400^{\circ}$. При этом на охлажденных в жидком азоте стенках ловушки образовался тонкий налет металла.

На частицах серебра размером около 10^{-6} см уже при 150° наблюдались явления спекания, обнаруженные методами электросопротивления и измерения отражающей способности (Гаррис, Джефрис и Зигель [32]).

О начале спекания брикетов из железа сообщает Шварцбергкампф [33]. Заметное упрочнение наступает уже при пропускании через брикеты электрического тока силой 1—3,5 а, в течение 2 мин., хотя температура повышается при этом на 2—3°. Необходимо помнить, что даже при незначительном общем нагреве местное повышение температуры на первоначально очень малых контактных участках может быть весьма значительным.

Видимо в начальной стадии спекания прежде всего имеют значение процессы возврата (малые перемещения атомов), поверхностная диффузия и испарение — конденсация (перемещения на большие расстояния), но только при условии непосредственного соприкосновения частиц. Соприкосновение обычно «усиливается» непосредственным влиянием упругой и пластической деформации. Эти влияния могут быть результатом сил сцепления («внутренние силы») и собственного веса частиц («внешние силы»). Трудно определить, в какой мере здесь возможно явление «местного расплавления» и какова его роль в начальной стадии спекания.

Методы измерения электропроводности особенно пригодны для исследования ранних стадий спекания.

КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Общие данные о переносе вещества

Изменения физических свойств и прежде всего плотности металлических порошков при спекании обусловлены перемещением материала. Вопрос о механизме этого перемещения является одновременно и вопросом о кинетике спекания, а поэтому — центральной проблемой теоретической порошковой металлургии. Возможны следующие основные механизмы переноса вещества (без учета их вероятности):

Поверхностная диффузия.

Объемная диффузия (дырочная).

Объемная диффузия (через решетку).

Диффузия по границам зерен.

Испарение — конденсация.

Пластическое течение.

Вязкое (и квази-вязкое) течение.

Процессы поверхностной и объемной диффузии и диффузии по границам зерен достаточно изучены физической химией и при спекании вполне возможны. Согласно уравнению Томсона (зависимость упругости пара от радиуса кривизны малых частиц¹), принципиально возможен изотермический перенос материи, например, с поверхности большой кривизны в зоны меньшей кривизны через механизм испарения — конденсации. Процесс пластического течения известен из металловедения; процесс вязкого течения характерен для аморфных материалов (например, стекла), но имеет существенное значение и для металлов, в частности в связи со структурой границ зерен. В зависимости от того, сохраняется ли пропорциональность между напряжениями сдвига и скоростью течения, различают вязкое и квази-вязкое течение.

Явления, объединяемые термином «перенос вещества», надо отличать от таких явлений спекания, как усадка, рост (объема), рост зерен и т. п. (см. стр. 155).

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2 \sigma M}{r \gamma RT}$$

где p — давление пара над плоской поверхностью;

Δp — разность давлений пара кривой и плоской поверхности;

σ — поверхностное натяжение (плоской поверхности);

M — молекулярный вес;

r — радиус кривизны частиц;

γ — плотность;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

В англо-саксонских странах это уравнение называют уравнением Кельвина.

Исследование процессов переноса вещества

С точки зрения физической химии и специально для изучения процессов спекания целесообразно рассматривать последний как простейший случай химической реакции в твердых телах, а поэтому применять к нему законы химической кинетики.

В такой постановке эти вопросы рассмотрены теоретически и экспериментально Хюттигом с сотрудниками [34]. Они проверили, удовлетворяет ли зависимость скорости реакции от температуры (уравнение Аррениуса) процессу спекания. При этом невозможно было (в системе из одного компонента) определить скорость реакции долей превращенного вещества в единицу времени. По этой причине за скорость реакции была принята величина, обратная времени, необходимому для достижения определенной степени спекания брикетов (плотности, электропроводности и т. п.). Соответственно этому уравнение Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{RT} \quad (4)$$

выражено в форме

$$-\ln t = -\frac{Q}{RT} + \ln k_0,$$

где k , определенное как $\frac{1}{t}$, представляет собой скорость реакции;

k_0 — постоянная величина;

Q — формальное значение теплоты активации процесса;

t — время.

При высоких температурах и не слишком коротких выдержках при спекании меди была получена зависимость

$$\lg \frac{1}{t} - \frac{1}{T}$$

в виде прямых линий (рис. 24), что удовлетворяет закону Аррениуса.

Температурный инкремент процесса, рассчитанный для меди из наклона прямых, составил 56000 кал/моль. Это значение хорошо согласуется с величинами, измеренными при самодиффузии. Отсюда Хюттиг заключил, что процесс спекания в исследованной области температур практически обусловлен лишь объемной диффузией, определяющей скорость протекания первичных процессов.

Исследования спекания железных порошков привели Хюттига и Бершторфа [36] частью к аналогичным, частью к неопределенным результатам. Так, при спекании железных порошков одинаковый температурный инкремент был получен лишь в ограниченной области температур и при ограниченной длительности

процесса; этот результат трудно объяснить. При низких температурах и малой длительности процесса получалась очень сложная зависимость, вызывающая представление о сложном механизме реакции спекания в этих условиях.

Дувец [37] проводил аналогичные исследования с медным порошком, используя для расчетов параметр, основанный на изменении пористости. Он получил значение энергии активации спекания в водороде около $80\,000$ кал/г-атом. При спекании же в вакууме не была обнаружена одинаковая величина теплоты активации: с повышением температуры спекания эта величина уменьшалась, что противоречит представлениям Гальпериня, Гегузина, Пинеса и Смушкова [107а], согласно которым с увеличением длительности спекания повышается теплота активации (см. ниже), так как параллельно спеканию постоянно идет процесс разупрочнения.

Об уплотнении медных брикетов при спекании в водороде и вакууме сообщают также Иордан и Дувец [38, 39]. Процесс уплотнения был исследован в области температур $700\text{--}1000^\circ$ при длительности спекания от 30 мин. до 64 час. Размеры каждого образца определяли микрометром, плотность рассчитывали. Наблюдалась лишь незначительная неравномерная усадка.

Были рассчитаны параметры уплотнения (в пределах значений от 0 до 1) и для каждого значения параметра построены зависимости температура — время. Авторы установили, что эти зависимости (в полулогарифмических координатах) дают для порошков, не подвергавшихся довосстановлению, почти прямые линии. Расчет инкрементов температуры дал в этом случае для спекания в водороде $80\,000$ кал/моль и в вакууме $128\,000$ кал/моль. Для предварительно довосстановленного порошка меди прямолинейной зависимости не получилось; значения инкремента колебались в пределах $31\,000\text{--}46\,000$ кал/моль (а для коротких выдержек еще ниже). Интересно, что при во-

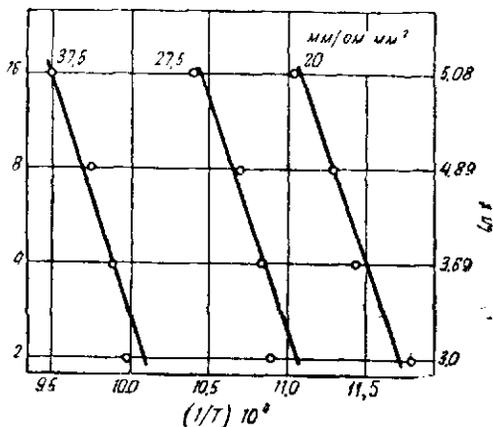


Рис. 24. Соответствие хода спекания уравнению Аррениуса. На диаграмме даны прямые, определяющие время для достижения степени спекания, выраженной заданной величиной удельной электропроводности (Хюттинг)

дородном спекании недовосстановленной меди были получены более высокие значения температурного инкремента, чем те, которые соответствуют объемной самодиффузии. Значения, получаемые при вакуумном спекании, позволяют сделать заключение о тормозящем действии окисных пленок на процесс спекания.

Эти исследования показывают, что уравнение Аррениуса удовлетворяет ходу процесса лишь при некоторых определенных предпосылках. В одних случаях кинетику определяет механизм переноса вещества, в других картина осложняется добавочными явлениями, наслаивающимися на процесс спекания.

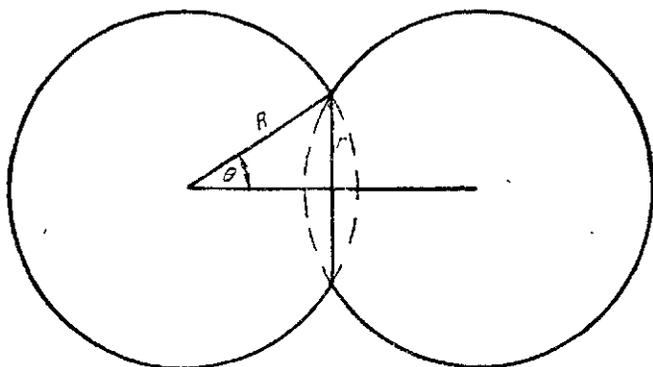


Рис. 25. Модель процесса спекания по Френкелю

Тюммлер [80] указывает, что при различных способах переноса вещества значения теплоты активации близкие (см. стр. 155). Заслуживает также внимания повышение теплоты активации процесса спекания при увеличении его длительности, отмеченное в работе Пинеса с сотрудниками [107а].

Существенный вклад в теорию процесса спекания внесли моделированные количественные расчеты Пинеса и Френкеля [53, 40]. Эти работы явились толчком для многочисленных исследований основных процессов порошковой металлургии.

Френкель исследовал изменение контактной поверхности при спекании двух одинаковых сферических частиц, соприкасающихся первоначально в одной точке; при этом им рассматривались вторичные процессы (рис. 25).

Френкель подсчитал энергию, освобождающуюся за счет уменьшения поверхности. Соответствующую работу Френкель приравнял необходимой для перемещения частиц. В качестве способа переноса вещества Френкель принял вязкое течение материала. Коэффициент вязкости η и коэффициент самодиффу-

зии D (о связи между диффузией и вязким течением см. ниже) связаны уравнением

$$\frac{1}{\eta} = \frac{Da^*}{kT}, \quad (5)$$

где a — постоянная решетки.

Вязкое течение он представляет как перемещение пустот (вакансий) в кристаллической решетке; коэффициент вязкости подсчитан на этой основе. Перемещение может быть выражено по данным о сближении частиц (двух соседних центров). В конечном счете получено уравнение, согласно которому радиус контактной площадки растет пропорционально корню квадратному из времени. Скорость спекания определяется, кроме того, как функция поверхностного натяжения и вязкости. Энергия активации процесса спекания совпадает с энергией активации процесса самодиффузии.

Френкель подразделяет процесс спекания на две стадии: первая — увеличение контактной поверхности и образование замкнутых пор, вторая — уменьшение размеров и исчезновение пор. На основе принятых предпосылок можно подсчитать время (для данной модели процесса), требующееся для полного слияния двух частиц. Свои расчеты Френкель экспериментально не проверил.

Основываясь на модели Френкеля, Кучинский первым [41] экспериментально исследовал процесс спекания чистых металлов при условиях, близких к идеальным. Он расположил сферические частицы меди (10—50 мк) на медной пластинке и исследовал их поведение во времени при спекании при различных температурах. Диаметр образующейся шейки ($2r$) был принят как критерий степени спекания (рис. 26, 27). Для выяснения механизма переноса вещества при исследованных температурах и определения скорости процесса спекания были предварительно теоретически подсчитаны зависимости ширины шейки от времени. Кучинский получил следующие результаты:

для вязкого или пластического течения	$r^2 \approx t$
» испарения — конденсации	$r^3 \approx t$
» объемной диффузии	$r^5 \approx t$
» поверхностной диффузии	$r^7 \approx t$

Сравнение этих соотношений с замеченными при наблюдениях позволило определить доминирующий механизм переноса вещества при определенных температурах и размерах частиц. Фактические соотношения были получены непосредственно из наклона прямых, построенных в координатах $\lg t - \lg \frac{r}{R}$, где

* Гегузин, Маркон и Пинес нашли для этого случая другое уравнение (53а).

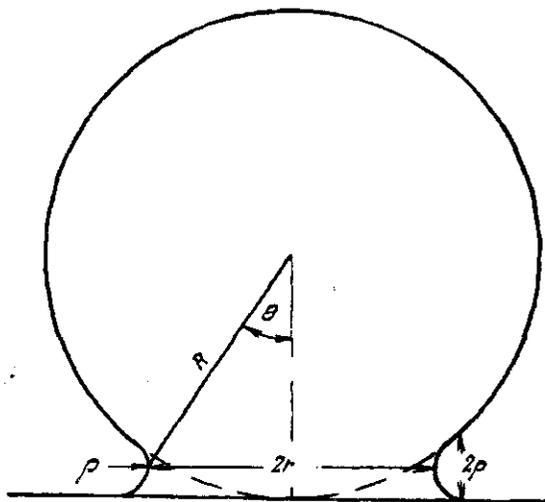


Рис. 26. Исследование процесса спекания на модели по Кучинскому

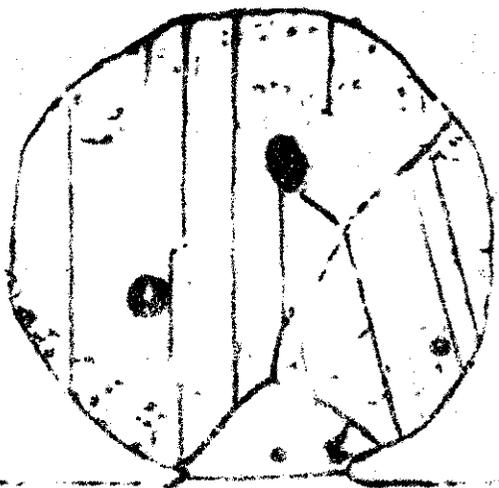


Рис. 27. Спекание медного шарика на медной пластинке. Микрослиф. $\times 770$ (Кучинский)

R — радиус частицы (рис. 28). При достаточно высоких температурах и для крупных частиц это соотношение составило около 5, что отвечает механизму объемной диффузии; для частиц размером менее 10 мк и при низких температурах отношение $\lg t : \lg \frac{r}{R}$ составило примерно 7; это указывает на преимущественное течение процесса поверхностной диффузии, определяющей скорость реакции.

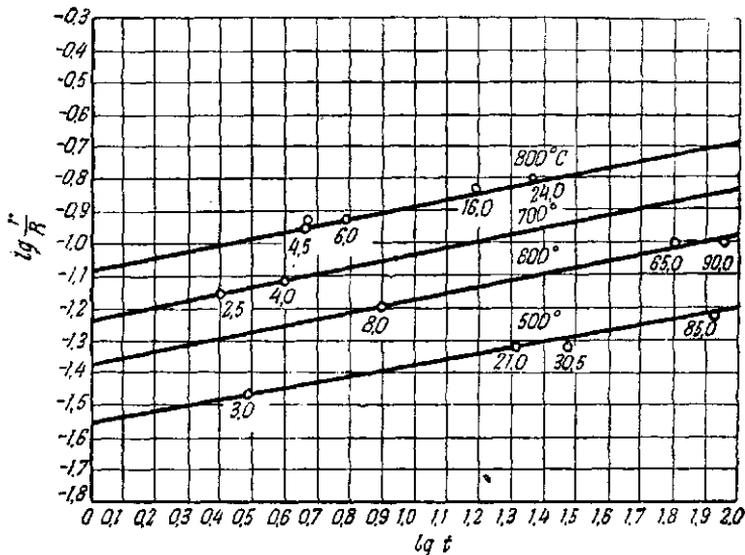


Рис. 28. Зависимость $\lg \frac{r}{R} - \lg t$ по Кучинскому при спекании меди. Прямая пропорциональность между временем t и r^5 . Цифры рядом с кружочками показывают время t

Это отвечает принятым представлениям; для малых частиц большую роль играет поверхность и связанные с ней «реакции». Также и при низких температурах, когда заметная объемная диффузия еще не может протекать, существенное значение имеет поверхностная диффузия. Процессы испарения — конденсации, как и пластического течения или вязкого, в условиях данных экспериментов имеют явно подчиненное значение.

Теоретическая обработка экспериментальных данных позволила Кучинскому дать следующую зависимость между коэффициентом самодиффузии D и другими сравнительно легко измеряемыми величинами:

$$D = \frac{1}{40} \cdot \frac{KTr^5}{\sigma \delta^3 t R^2}, \quad (6)$$

где K — постоянная Больцмана;
 T — абсолютная температура;
 σ — поверхностное натяжение;
 δ — минимальное межатомное расстояние;
 t — длительность процесса;
 r — радиус образующейся шейки;
 R — радиус частицы.

Такие опыты позволяют определять и коэффициент самодиффузии металлов, не прибегая к радиоактивным веществам (рис. 29). Кучинский нашел также выражение для коэффициента поверхностной диффузии

$$D_{11} = \frac{1}{56} \cdot \frac{KT^2}{\sigma \delta^4 t R^3} \quad (7)$$

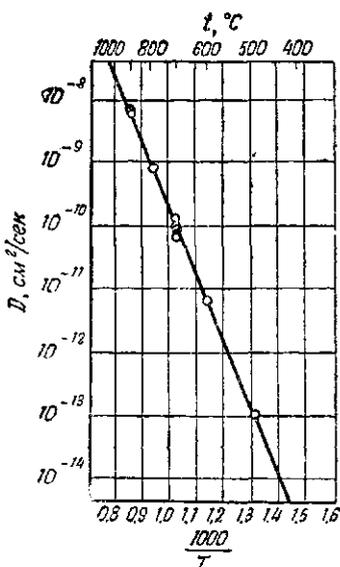


Рис. 29. Определение коэффициентов самодиффузии серебра по данным модельных исследований спекания (Кучинский)

го. В связи с этим Кучинский [45] следующим образом изменил свою методику: на пруток металла были намотаны витки проволоки того же металла и образец в целом подвергнут нагреву. При подсчете коэффициента диффузии было получено следующее выражение:

$$D = \frac{3}{80\pi} \cdot \frac{KT^2}{\sigma \delta^3 t R^2}$$

Эта величина была определена для меди при таких условиях (температура, размер частиц), которые обеспечивали преобладание механизма поверхностной диффузии. Полученное значение энергии активации — 56000 кал/моль — великолепный результат.

Кабрера [42] считает, однако, что невозможно различить механизмы поверхностной и объемной диффузии, так как в обоих случаях зависимость $r-t$ имеет показатель степени 5. Не должны быть также одинаковыми оба значения энергии активации, как это, очевидно, следует из измерений железного порошка, выполненных Федорченко [43] (см. ниже). Такую же точку зрения высказывают Маккензи и Шутлворс [44].

Экспериментирование с малыми металлическими частицами затруднительно, и воспроизводимость результатов оставляет желать лучшего.

Полученные таким путем значения коэффициента самодиффузии серебра хорошо совпадают с данными, определенными при помощи радиоактивных индикаторов.

Кучинский и Цаварине исследовали процесс спекания по той же методике микроскопически [46].

Аналогичные исследования выполнили Дедрих и Гердс [47]. Они выдерживали агрегат из шарообразных частиц металла при определенной температуре и металлографически определяли зоны диффузии. Полученные результаты весьма сходны с результатами Кучинского.

Кроме Кабрера, выводы Кучинского подверг критике Набарро [48], отметив прежде всего чрезмерное упрощение. Но его представления о миграции дырок, как движущей силе самодиффузии нуждаются в уточнении.

По сравнению с экспериментами на металле весьма убедительными кажутся проведенные Кучинским же [49] опыты со стеклом. В этом случае оказалась справедливой зависимость $r^2 \approx t$, которая указывает на то, что преобладает течение материала. Учитывая аморфную природу стекла, очевидно, можно говорить лишь о вязком течении.

Исследования Тюммлера [50, 80] по кинетике спекания железа в области температур 800—1000° показали, что уравнение Кучинского для коэффициента самодиффузии в этом случае не подходит. Рис. 30 доказывает, что этим путем нельзя определить коэффициент самодиффузии. Полученные значения, несмотря на все предосторожности, существенно отклоняются от значений, полученных методом радиоактивных изотопов (Биркенэлл и Мейл [51]; Коуэн с сотрудниками [52]). Неудовлетворительно здесь и соотношение $r^5 \approx t$; при 950° более близким является $r^3 \approx t$.

Так как механизм испарения — конденсации по ряду соображений здесь не мог иметь места, было предположено, что механизмы переноса вещества течением и объемной диффузией перекрывают друг друга. Однако при 1000° кривая стала пологой.

Исследования показали одновременно, что такое моделирование процессов спекания дает сильный разброс результатов измерений; требуется весьма тщательная обработка данных для получения правильных средних значений.

Цапф [54а] развил теорию Хюттига и Кучинского. Он полагает, что процессы диффузии являются единственным средством гомогенизации спеченного металла в одно- или многокомпонентных системах. Лорен и Эйде [54] по-разному модифицировали эксперименты Кучинского и нашли, что в их условиях скорость роста контактной площадки зависит от относительно незначительных внешних воздействий. Отсюда следует, что даже незна-

чительные внутренние напряжения материала могут сильно изменить закономерности процесса спекания.

Райнс, Биркенэлл и Хагс [55] сообщают о поведении пор в процессе спекания медных брикетов. В то время как Кучинский, Шелер (см. ниже) и другие интересовались «изолированными

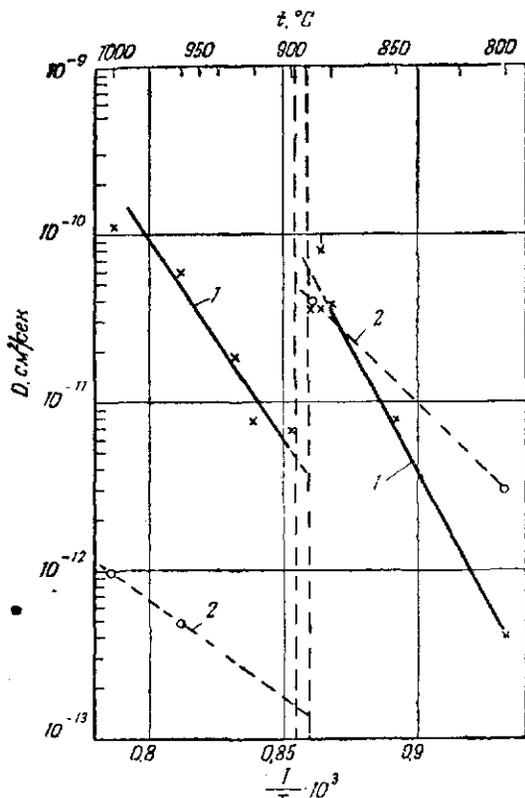


Рис. 30. Коэффициенты самодиффузии железа по данным модельных исследований спекания (1) и методу радиоактивных изотопов (2) (Тюммлер)

зонами» спекания (т. е. ростом отдельного контакта) или поведением отдельных пор, авторы попытались получить аналогичные результаты, основываясь на поведении брикетов, полученных из частиц различной величины и с различными порами. Изменения контролировали непосредственным наблюдением под микроскопом.

Очень интересное поведение пор, особенно рост крупных пор (см. ниже), привело к заключению, что основным механизмом процесса является объемная диффузия, связанная с наличием пустот (вакансий), и что только при более высоких температурах (1000°) возможна сфероидизация пор за счет испарения — конденсации. Но это не приводит к усадке пор (Пинес [53]).

Другие авторы (см. дискуссию [55]) считают эти выводы не однозначными.

Заслуживают внимания исследования Шрейнера [56] по кинетике спекания, основанные на способности активированных образцов к выделению эманации¹. Эту способность можно легко и надежно измерить в процессе спекания вплоть до самых высоких температур, в то время как другие методы в большинстве случаев дают результаты, относящиеся к комнатной температуре. Шрейнер получил этим путем непосредственные «характеристики» спекания железа, меди и других чистых металлов, а также описал ход спекания системы железо — медь.

Так как при этом удалось разделить процессы поверхностной и объемной диффузии, можно было заключить, что для многих металлов при температурах спекания ниже $0,32 T_{пл}$ преобладает механизм поверхностной диффузии, выше $0,39 T_{пл}$ — механизм объемной диффузии.

Дальнейшее развитие эти работы получили в исследовании Шрейнера и Главича [56а]. Ими описано получение индицированного (с мечеными атомами) порошка металла и автоматическая аппаратура, измеряющая количество выделяющейся эманации. Полученные пока результаты подтверждают теорию Хюттига, основанную на диффузии.

Исследование процесса спекания, проведенное Херрингом [59], имеет в значительной мере теоретический характер и подтверждает в основном теорию объемной диффузии. Херринг указал, что определение показателя степени в зависимости $r-t$ (по Кучинскому) может быть выполнено с точностью лишь до 0,5, а поэтому предложил другой метод определения механизма переноса вещества при спекании.

Было показано, что измерения линейных размеров, например длины, порошковых материалов, состоящих из одинаковых сферических частиц, подчиняются при спекании простым закономерностям. Если две такие системы, различающиеся размерами частиц (одинаковых внутри каждой системы), спекать изотермически до заданного изменения длины, то требуемое для этого время для каждого возможного механизма переноса вещества находится в простой взаимозависимости. Коэффициент пропорциональности для четырех разных механизмов переноса выражается четырьмя различными показателями степени. Это позволяет определить преимущественный механизм процесса спекания при различных условиях.

¹ До прессования в состав порошка исследуемого металла вводят радиоактивные вещества, выделяющие при распаде эманацию (желательно изотопы исследуемого металла). При спекании такой образец выделяет эманацию, количество которой определяется в каждый данный момент с помощью специальной аппаратуры. (Прим. ред.).

Херринг использовал в этой и дальнейших работах по вопросу о механизме переноса вещества [61] величину химического потенциала. Для вещества, состоящего из атомов одного сорта, эта величина — функция концентрации дефектов решетки. Приведено сопоставление зависимости переноса вещества от его химического потенциала при различных механизмах этого процесса (поверхностная и объемная диффузия, испарение — конденсация).

При кривизне поверхности (вогнутости или выпуклости), которая также должна учитываться, поверхностное натяжение и, соответственно, химический потенциал ниже лежащих слоев изменяются. Кроме того, любые микроскопические плоскости часто имеют «террасоподобную» структуру (см. стр. 118). Все это даст весьма сложные зависимости.

Необходимо также учитывать наличие в спекаемой контактной зоне границ зерен, что другие авторы (например, Кучинский) не принимали во внимание. Херринг далее сделал попытку рассчитать, может ли поверхностное натяжение вызвать изменение формы при спекании за счет пластического течения. Для этого была привлечена теория дислокаций и исследовано, в какой мере поверхностное натяжение в состоянии повлиять на смещение или образование дислокаций. Возможность пластического течения была признана маловероятной даже в том случае, когда макроскопически обнаруживаемые местные напряжения превосходят предел текучести. Конечно, это относится только к внешним напряжениям и к однокомпонентным системам (о многокомпонентных системах см. ниже).

Пресобладающим механизмом переноса вещества, по Херрингу, в большинстве случаев является объемная самодиффузия, так как ввиду малой упругости пара твердых металлов обычно можно пренебречь переносом материи через газовую фазу. Также незначительную роль играет поверхностная диффузия.

Процесс самодиффузии можно представить себе, согласно взглядам различных авторов, как результат градиента концентрации дырок (вакансий): от больших величин на сильно вогнутых поверхностях до равновесных состояний внутри образца (Набарро, Херринг, Кучинский). Это сочетается с изменением значений поверхностного натяжения. Поэтому диффузионный перенос вещества, например, сильно выпуклой поверхности к вогнутому ее участку (как это происходит при спекании) можно объяснить как градиентом концентрации дырок, так и разностью поверхностного натяжения на этих участках.

Некоторые исследователи считают поверхностную диффузию важнейшим процессом в большинстве случаев спекания, например Зейц [57], для однокомпонентной металлической системы.

Поверхностная диффузия приводит к образованию мостиков и «связей» между отдельными частицами.

Согласно Шварцкопфу [19], диффузия по поверхности имеет особо важное значение, когда все поры еще сообщаются и перенос вещества возможен по всему сечению образца.

Измерения коэффициента поверхностной диффузии немногочисленны. Федорченко [43] рассчитывал значения поверхностной диффузии на основе изменений удельной поверхности металлических порошков при различном их нагреве. Скорость, с которой уменьшается удельная поверхность, зависит как от длительности, так и от температуры нагрева. Из временной зависимости изменения удельной поверхности можно определить для каждой температуры коэффициент поверхностной диффузии, а затем по температурной его зависимости — энергию активации. Отсюда следует, что изменение удельной поверхности подчиняется общему закону диффузии. Для железа величина энергии активации составила $16\,000$ кал/моль; ее следует рассматривать как среднюю для работы отделения различным образом ориентированных поверхностей.

Если принять, что действие на поверхность водородной атмосферы не имеет сколько-нибудь существенного значения и что в исследованной области температур (700 — 1200°) не осталось окислов, то можно считать, что найденная величина энергии активации имеет реальное значение. Необходимо особо отметить, что эта величина много ниже теплоты активации объемной самодиффузии железа ($53\,000$ — $74\,000$ кал/моль) и что, таким образом, выводы Кучинского о равенстве обоих коэффициентов (для меди) не подтверждаются.

Мюллер [58] исследовал процесс поверхностной диффузии на различных кристаллических плоскостях вольфрама с помощью электронного микроскопа. Полученные им значения энергии активации колебались в широких пределах ($30\,000$ — $106\,000$ кал/моль) и удовлетворительно совпадали с данными Странского и Шармана. Установлено также влияние адсорбированных примесей. Анализ изменения указанной энергии и фактора частоты показал, что незначительная адсорбция посторонних газов может при низких температурах существенно ускорить поверхностную миграцию, в то время как при высоких температурах эта адсорбция оказывает тормозящее действие (см. стр. 164).

В свете теории спекания эти измерения имеют вполне определенное значение, так как особенно при низких и средних температурах процессы поверхностной диффузии должны быть весьма эффективными. При более высоких температурах вследствие постоянного уменьшения поверхности и сильной температурной зависимости коэффициента объемной диффузии последний про-

цесс получает преимущественное развитие, и значение поверхностной диффузии уменьшается.

Согласно Пинесу [53], поверхностная диффузия может привести к изменению формы пор, но не к уменьшению их объема (усадке). Такую точку зрения разделяют и другие авторы. Это верно только для замкнутых пор, если же поры сообщающиеся, то принципиально возможны незначительные изменения их размеров и за счет поверхностной диффузии.

Ниже цитируются некоторые работы, разъясняющие значение границ зерен в процессе спекания. Александер и Балуффи [62] сообщают об опытах спекания пучка тонких медных проволок. Клинообразные пустоты между проволочками постепенно уменьшаются и округляются; наличие границ зерен заметно ускоряет это, что позволяет заключить о перемещении материала вдоль границ. Выяснено, что такое перемещение имеет значение и при спекании порошков.

Аналогичные исследования Гича и Джонса на медных проволочках показали, что первоначальные границы между проволочками долгое время остаются неизменными; округление клинообразных промежутков между проволочками сильно зависит от их диаметра.

Теорией изменения границ зерен занимался Кё [64]. Они имеют кристаллическую природу. Гипотеза о существовании на границах зерен квази-аморфных прослоек не состоятельна. Кё измерял внутреннее трение с помощью крутильных колебаний и наблюдал вязкое поведение границ зерен; существенная разница обнаружена в поведении моно- и поликристаллической проволоки. Измерения внутреннего трения позволили подсчитать теплоту активации смещения границ зерен. Так как эти величины теплоты активации удовлетворительно совпадали с данными по диффузии, Кё пришел к выводу, что элементарные процессы диффузии и сдвига границ зерен (а также ползучести) и соответствующие этим процессам величины энергии близко совпадают друг с другом¹ и что поэтому структура в области границ зерен не отличается существенно от внутренней структуры самих зерен.

Кё постулирует наличие особых «неупорядоченных» групп по границам зерен. Смещение границ зерен объясняется изменением порядка каждой неупорядоченной группы (обычно состоящей из многих атомов) вследствие тепловых колебаний. Часто каждое новое расположение снова приводит при сдвиге к неупорядоченности так, что этот процесс может продолжаться. Концентрируясь на границах зерен, небольшие загрязнения могут существенно изменить процессы сдвига; наличие посторонних

¹ Это мнение теперь снова оспаривают [13, стр. 293].

атомов может полностью или частично затормозить образование этих неупорядоченных групп, по-новому расположенных.

Дополнительные результаты получены Кингом, Каном и Чалмерсом [65], Путтиком и Кингом [66], Ценером с сотрудниками [67], Смитом [68] и др. Общий обзор см. Люкке [69].

Энергия границ зерен зависит от ориентировки по отношению к соседям. Поэтому и «неупорядоченное расположение» этих зерен также зависит от ориентировки. Таким образом, скорость диффузии вдоль границ зерен — функция взаимного расположения обоих зерен

(см. также [60]). Ахтер и Смолуховский [70] исследовали диффузию по границам зерен; на системе медь — серебро они показали с помощью специальной аппаратуры, что диффузия по границам зерен носит избирательный характер, т. е. идет с различной скоростью и не по всем границам (рис. 31). По-видимому, серебро проникает с наибольшей скоростью к границам зерен с максимальной разницей в ориентировке. Оказалось возможным определить приближенные значения энергии активации по границам зерен и объемной диффузии серебра в медь: соответственно 23800 и 38300 кал/моль. Глубину проникновения серебра в медь определяли металлографически (особым травлением микрошлифов или по электронографическим отпечаткам).

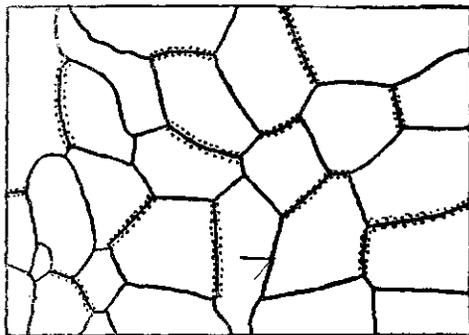


Рис. 31. Избирательная диффузия серебра в медь по границам зерен в соответствии с их ориентировкой.
Схема (Ахтер и Смолуховский)

Исследования «неупорядоченного расположения» и диффузии по границам зерен позволяют предположить, что эти явления играют известную роль в переносе вещества при спекании. В противоположность этому границы блоков мозаики не могут служить «каналами» для диффузионного течения (Гринаф [71]). Это объясняется слишком малой разницей в ориентировке соседних блоков.

Исследования «неупорядоченного расположения» и диффузии по границам зерен позволяют предположить, что эти явления играют известную роль в переносе вещества при спекании. В противоположность этому границы блоков мозаики не могут служить «каналами» для диффузионного течения (Гринаф [71]). Это объясняется слишком малой разницей в ориентировке соседних блоков.

Ряд исследователей не считает процессы диффузии, связанные с градиентом «дырок», достаточными для объяснения явлений спекания. В работах Шслера и сотрудников [7, 21] важнейшим механизмом переноса вещества представлено вязкое течение. Основы этой теории были разработаны Френкелем [40] и Пинесом [53].

Шелер и Вульф согласны с другими исследователями в том, что механизм испарения — конденсации, также как и поверхностной диффузии, не может привести к значительному перемещению материала при обычных температурах спекания; этому имеется много подтверждений. Скорость испарения, подсчитанная для меди по уравнению Томсона для поверхности с кривизной 10^{-3} см при 850° , может обеспечить «сфероидизацию» пор в 10^{16} раз медленнее, чем вязкое течение (коэффициент вязкости определен в $5 \cdot 10^6$ сек/см). Для того чтобы подвижность частиц, обусловленная поверхностной диффузией, достигла начала вязкого течения, необходимо, чтобы коэффициент поверхностной диффузии был в 10^7 раз больше коэффициента объемной диффузии. Это, по мнению Шелера и Вульфа, мало вероятно. Скорость течения рассчитана так же, как и у Френкеля (стр. 134), причем принята «модель» спекаемого порошка с частицами и порами равных размеров.

При спекании медного порошка (частицы однородных размеров) при 850 — 900° наблюдались изменения объема, совпадающие с расчетными, поэтому перенос вещества через вязкое течение путем миграции дырок¹ был объяснен на основе поверхностного натяжения.

Исследования проводились в вакууме и в различных атмосферах. Связанные с этим вторичные влияния были учтены.

Постлетуайт и Шелер [74] подкрепили свою теорию течения исследованием усадки искусственных пор в меди. В качестве таковых в заготовках или толстой проволоке были просверлены отверстия разных диаметров (0,32; 0,44; 0,52 мм). Поведение этих «пор» изучалось после различной тепловой обработки (1000 и 1050° ; длительность до 100 час.). После нагрева измеряли радиус и длину пор, применяя радиографию.

Как показали опыты, радиус пор в течение первых 75 час. нагрева при 1000° уменьшался, а затем вновь стал возрастать (рис. 32). Обработка опытных данных, полученных при нагреве на 1000° , позволила получить (пользуясь отдельными прямолинейными участками кривых $r-t$) значения коэффициента вязкости. Для всех трех случаев (разные размеры пор в исходном состоянии) были получены значения коэффициента вязкости в $1,1 \cdot 10^{11}$ — $1,3 \cdot 10^{11}$ пуаз. Наблюдавшееся бесспорное уменьшение размера пор, по мнению авторов, никак нельзя объяснить, основываясь на механизме диффузии или испарения — конденсации, так как в этих случаях может изменяться лишь форма, а не размер пор.

¹ Атомистическая модель вязкого течения дана в работе Александра, Кучинского и Даусона (78).

Измеренные авторами вязкости очень сильно отличаются от тех, которые даны Френкелсом [40] на основе теории диффузии «дырок»; данные Френкеля в 10 раз меньше. Постлетуайт и Шелер принимают по данным Пинеса [53], Набарро [48] и Херринга [60], что течение, основанное на смещении «элементов решетки» в пустые места, должно давать тем меньший коэффициент вязкости, чем больше пустот участвует в процессах смещения и сдвига, т. е. чем меньше участвующие в процессе течения «элементы решетки».

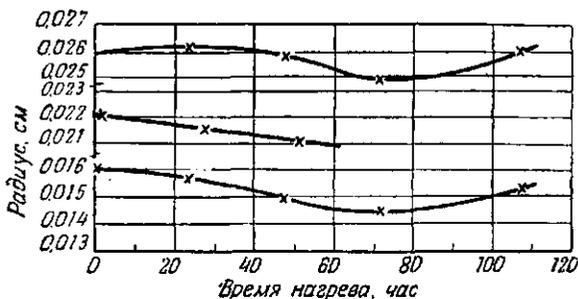


Рис. 32. Кинетика изменения радиуса искусственных пор в меди. Нагрев в вакууме до 1000° (Постлетуайт и Шелер)

К толкованию процесса спекания как процесса течения приводят также исследования изменения длины при спекании весьма тонких медных проволочек при 950—1050° под различными нагрузками (Улин, Шелер и Вульф [72]). Ненагруженные проволочки под влиянием поверхностного натяжения сокращают свои размеры; если нагрузка превышает величину поверхностного натяжения, то проволочки удлиняются. Таким образом, можно сделать выводы о величине поверхностного натяжения твердой меди; этот метод широко применяется. Полученные результаты указывают также на то, что в течении материала принимают участие большие группы атомов (Каутцман [73]).

Шелер [7] измерил далее скорость роста контактной зоны между шаровидными частицами меди, чтобы исследовать (аналогично Кучинскому) ранние стадии спекания. Оценку он проводил при помощи угла θ (см. рис. 25, стр. 134). На основе полученного соотношения ($\theta^2 \approx t$) можно принять при длительности процесса свыше 20 час. чистое вязкое течение; для более короткого спекания наблюдался более быстрый рост. Для объяснения этой стадии был привлечен механизм ползучести.

Как показала дискуссия по докладу Кучинского [7], это заключение не однозначно, так как при другой оценке прямых нет необходимости делить их на два участка; получается единое соотношение.

Применимость теории дислокаций к объяснению процессов спекания рассмотрена Шварцкопфом [19]. При этом проведено сравнение процессов спекания и пластического течения.

Для границы между двумя мозаичными блоками характерно наличие дислокаций, расстояния между которыми зависят от степени различия ориентировки (рис. 33). Аналогичная картина наблюдается при соприкосновении двух металлических

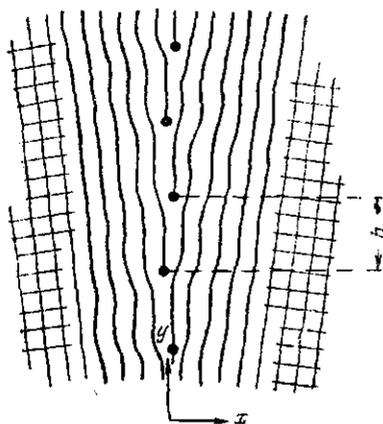


Рис. 33. К применению теории дислокаций к процессу спекания (Шварцкопф)

частиц, первоначальный точечный контакт в которых благодаря миграции поверхностных атомов переходит в контактную «зону». Здесь предполагают, что обе частицы имеют различную ориентировку, а следовательно, в зоне контакта имеются дислокации. Как и в компактном металле, дислокации в порошках ведут к пластической деформации под действием внешних сил и к рекристаллизации. В описанных условиях при повышении температуры между двумя частицами начинается спекание, что, по Шварцкопфу, и есть пластическое течение. Даже и в ранней стадии спекания, когда большое значение имеет поверхностная диффузия (см. выше), пластическое течение преобладает. В более поздних стадиях, т. е. при сфероидизации и уменьшении изолированных пор, целесообразно учесть напряжения на поверхности раздела двух кристаллитов одинакового материала и на поверхности раздела «спекенное тело — газ в порах». Исходя из значений этих напряжений, получают, по Смиту [75], угол θ (рис. 34).

Так как напряжения на границах раздела твердых металлов всегда значительно выше напряжений, существующих на границе твердый металл — газ (в порах), угол θ стремится к 180° , т. е. образуется круглая пора. Перенос вещества должен и в этом случае происходить в первую очередь путем пластического течения. Шварцкопф приходит к выводу, что пластическое течение на всех стадиях спекания имеет существенное значение.

Маккензи и Шутлворс [44] также являются противниками теории объемной диффузии при спекании. Значительное повышение плотности, которое чаще всего наблюдается при спекании неспрессованных порошков, не может быть, по мнению авторов, объяснено движением отдельных «элементов решетки»; должно

существовать течение типа пластической деформации. Процесс диффузии на основе градиента «дырок» может дать много меньшую усадку, чем это наблюдается в действительности. Модельные эксперименты Кучинского [45] имеют свою ценность, но ими без оговорок нельзя объяснить поведение порошковых агломератов и более поздние стадии спекания, в которых прежде всего происходит изменение формы и размеров пор. Процесс самодиффузии в состоянии привести к изменению формы пор, но не

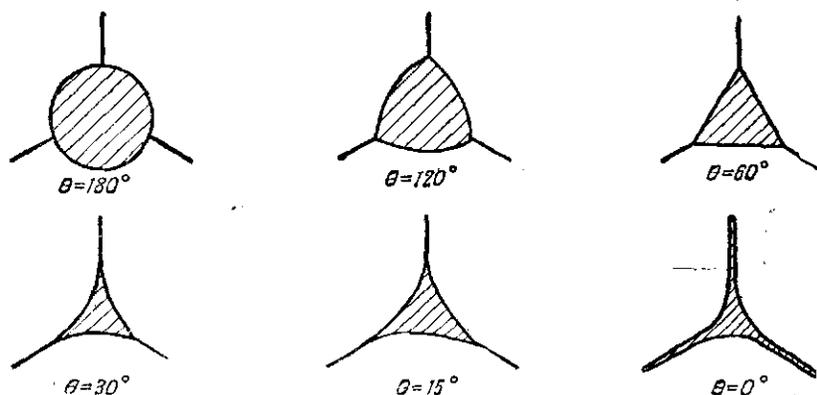


Рис. 34. Форма пор в зависимости от поверхностного натяжения на границах раздела. Стремление к сфероидизации пор при высоких значениях поверхностного натяжения (Смит)

может изменить средний их размер и тем самым — плотность спеченного тела. Это противоречит взглядам Райнса, Биркенэлла и Харса [55].

Поверхностное натяжение, особенно вблизи поверхности пор, заметно проявляется в виде внутренних напряжений растяжения, которые на определенной глубине превосходят предел текучести материала. Поверхностные натяжения на вогнутой поверхности больше, чем на плоской; на поверхности пор большой кривизны эти натяжения высоки и могут вызвать течение материала. При соответствующей кривизне двух соседних пор спеченного тела и при определенном расстоянии друг от друга возможно пластичное течение материала. В модели Кучинского с одной только контактной зоной эти напряжения имеются лишь в непосредственной близости к этой зоне. Напряжение сдвига в контактной зоне может вызвать лишь незначительное пластическое течение, так как главные части объема шарика и плиты остаются вне сферы действия напряжений, поэтому Кучинский не наблюдал переноса вещества пластическим течением.

Маккензи и Шутлворс критикуют расчеты Френкеля и осно-

ванные на них опыты Шелера [21]. Френкель [40] выводит коэффициент вязкости, исходя из наличия дефектов (пустот) в решетке (стр. 134). Коэффициент вязкости меди, например, при 1000° составляет $3,1 \cdot 10^3$ пуаза (!). Наббаро показал, однако, что такая вязкость в кристаллических телах не встречается и что кристалл, который не имеет никаких искажений решетки, кроме пустот, не будет себя вести подобно вязкому телу. Если же вязкость проявляется вследствие наличия вторичных структур, коэффициент вязкости должен быть во много раз больше предлагаемого Френкелем. Вследствие этого, а также потому, что исследования Шелера основаны на теории Френкеля¹, Маккензи и Шульворс считают неправильным взгляды Шелера на то, что изменение плотности спекаемого тела вызвано в большей мере вязким течением.

Уплотнение порошкового агломерата было рассчитано в функции времени для двух случаев: для твердого тела, подчиняющегося закону вязкости Ньютона, и для твердого тела с хорошо выраженным пределом текучести. Вязкость, по Ньютону, отвечает пластическому поведению аморфных веществ (например, стекло) и отличается отсутствием предела текучести.

Общее уравнение представляется в следующем виде:

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\sigma n^{1/3}}{\gamma_{\infty}} (1 - \vartheta)^{2/3} \vartheta^{1/3} \left[1 - a \left(\frac{1}{\vartheta} - 1 \right)^{1/3} \times \right. \\ \left. \times \ln \frac{1}{1 - \vartheta} \right], \quad (9)$$

где

$$a = \sqrt{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{\sigma_c}{2\sigma n^{1/3}}. \quad (9a)$$

Здесь приняты следующие обозначения:

- ϑ — относительная плотность;
- t — время;
- σ — поверхностное натяжение;
- n — число пор в единице объема;
- γ_{∞} — предельное значение коэффициента вязкости при высоких напряжениях (для твердых тел с пределом текучести).
- σ_c — критическое напряжение сдвига.

Указанная формула объединяет оба случая. При ньютоновской вязкости, когда $\sigma_c = 0$, равна нулю также величина a , и выражение, взятое в квадратные скобки, отпадает. Значение

¹ Это однако, не относится к упомянутой выше более поздней работе Постлеугайти и Шелера.

a тем больше, чем выше σ_c , но оно зависит, кроме того, и от количества пор (величина n). Выражение $(\frac{1}{\vartheta} - 1^{1/2}) \ln(\frac{1}{1-\vartheta})$ зависит от плотности так, что n и ϑ решающим образом определяют величину $\frac{d\vartheta}{dt}$ — уплотнение в процессе спекания. Существенно, что эта производная может оставаться положительной (т. е. идет усадка), если выражение в квадратных скобках также положительно. Полное уплотнение при спекании может, согласно данному уравнению, наступить в определенных случаях; в других же возможно приближение к некоторой равновесной плотности (см. также гл. IV стр. 116).

Важная особенность — отсутствие в формулах (9) и (9, а) непосредственного выражения температуры; тем не менее величина $\frac{d\vartheta}{dt}$ связана с температурой, так как и t_c и η_{∞} сильно зависят от температуры.

Согласно подсчетам Маккензи и Шутлворса, представления Френкеля и Шелера пригодны лишь для спекания аморфных тел. Результаты, приведенные в работе [72] (см. стр. 146), можно объяснить тем, что для меди даже при использованных высоких температурах имеется критическое напряжение, при котором наступает сильно выраженный процесс пластического течения. Наблюдавшееся в опытах Шелера и Вульфа [72] быстрое уплотнение медных порошков означает, что и здесь во многих случаях превзойден предел текучести материала.

Существенное значение пластических свойств металлических порошков при спекании отметил еще Скаупи [76].

Пластическая деформация может значительно увеличить площадь контакта и тем самым эффективную область взаимодействия молекулярных сил сцепления. Пластичность — необходимая предпосылка как кристаллизации, так и быстрого спекания, так как обоим этим процессам не благоприятствует малое число контактов (можно указать на процессы при горячем прессовании и спекании тугоплавких окислов).

Теорией спекания тугоплавких окислов занимались Кларк и Уайт [77] и Грей [77 а]. По их данным, процессы течения играют значительную роль и для оксидных систем.

Заслуживают внимания попытки примирить различные представления о главном механизме спекания. Так, Александер, Кучинский и Даусон [78] установили связь между диффузией и вязким течением в металлах. Были проведены испытания проволок чистого золота при различных нагрузках и измерены удлинение и усадка. На основе частично прямолинейного хода зависимости удлинения от времени при 970° и различных напряжениях авторы заключили, что в большой области, особенно при малых

нагрузках, процесс течения носит вязкий характер (рис. 35). Коэффициент вязкости составлял около $2 \cdot 10^{12}$ пуза.

С другой стороны, Кучинский [49] ясно показал на своей модели для серебра и меди значение процесса диффузии. Вязкий

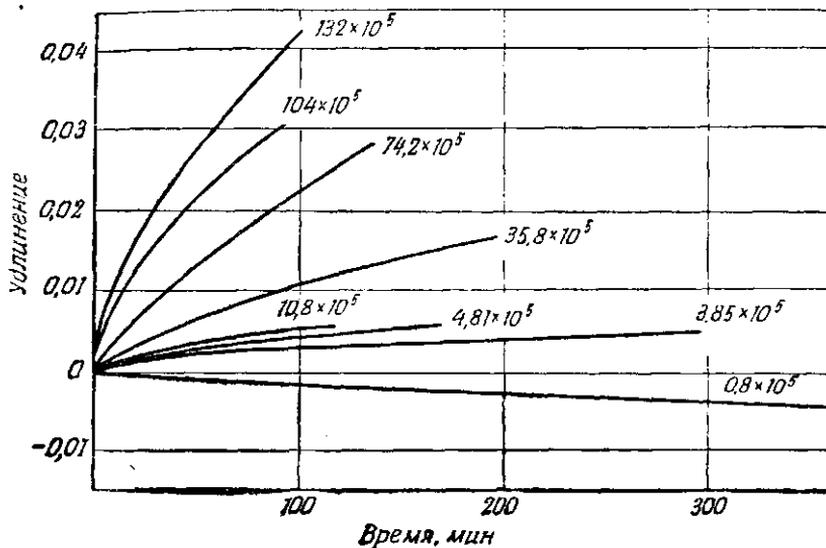


Рис. 35. Удлинение тонкой проволоки золота (0,025 мм) при различных нагрузках (выражены в $\text{дин}/\text{см}^2$). Температура испытания 970° (Александр, Кучинский и Даусон)

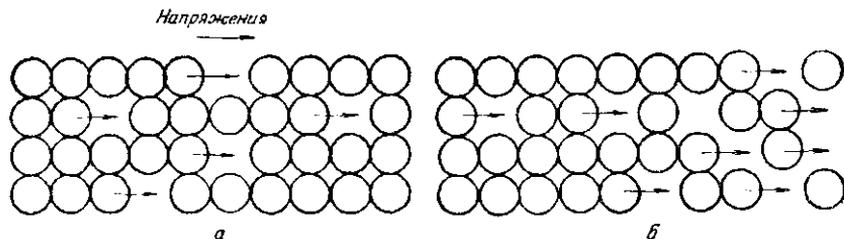


Рис. 36. Атомистическая модель вязкого течения (а) и самодиффузии в решетке (б) (Александр, Кучинский и Даусон)

характер течения был определен потому, что вследствие приложенных напряжений или поверхностного натяжения отдельные атомы мигрируют через вакансии в направлении действия сил, в то время как при диффузии механизм перемещения тот же, но вызван действием градиента вакансий (рис. 36) (перемещение атомных групп или кристаллов, например при ползучести, рассматривается не как вязкое течение, а как квази-вязкое).

Следует отметить, что внешние напряжения могут повлечь образование градиента вакансий. Следовательно, вновь стирается разница между обоими механизмами перемещения атомов, хотя скорости этих процессов и их изменения во времени существенно различны (зависимости $r-t$, см. стр. 135).

Это кажущееся противоречие авторы разъясняют следующим образом: в опытах Кучинского перемещение частиц («течение») происходит в малом радиусе контактной зоны, имеющей величину одного порядка с мозаичным блоком. В опытах

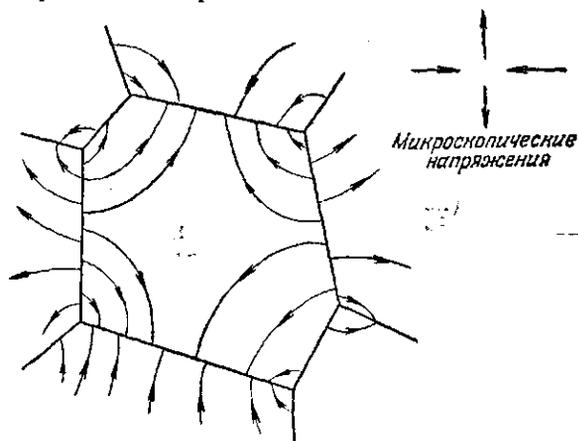


Рис. 37. Явления диффузии в поликристаллическом металле при механических нагрузках (диффузионная вязкость) (Набарро)

ползучести (с проволочками) принимает участие значительное количество блоков мозаики. В соответствии с теорией вязкого течения металлов принимается, что диффузия дырок приводит к вязкому течению в целом агрегате из таких блоков. В силу этого механизм миграции дырок (т. е. перемещение атомов по вакансиям) в экспериментах, где наблюдения ограничиваются размерами одиночного блока мозаики, может быть легко принят как механизм объемной диффузии. Такой же процесс может указывать и на вязкое течение, если этот опыт охватывает значительное количество мозаичных блоков.

Связь явлений вязкого течения и самодиффузии при спекании, установленная Александром, Кучинским и Даусоном, была отмечена еще Набарро [47]. Еще раньше этим вопросом занимался Пинес [53, 53 б]. Каждый кристаллит может изменить свою форму под действием напряжений. Это происходит путем самодиффузии внутри каждого кристаллита по направлению к тем границам зерна, которые растянуты, и от тех, которые сжаты (рис. 37). Для поликристаллических тел такое последствие

выражается макроскопически как вязкое течение. Вследствие этого процесс вязкого течения можно атомистически свести к процессу самодиффузии. Набарро дает следующую зависимость между скоростью течения ε и коэффициентом диффузии D , пригодную для малых напряжений:

$$\varepsilon = \frac{Dp\lambda^3}{A^2KT} \quad (10)$$

где a — постоянная решетки;
 K — постоянная Больцмана;
 T — абсолютная температура;
 p — напряжение;
 A — величина когерентных областей решетки.

При теоретическом рассмотрении процесса спекания отличить условия для вязкого течения от условий для объемной диффузии через вакансии можно потому, что имеется с одной стороны градиент дырок (из-за чрезвычайно малых радиусов кривизны вогнутых зон), с другой — высокое поверхностное натяжение в этих зонах, достаточное для появления вязкого течения. Это следует из упоминавшейся работы Херринга [59]. Введенный Пинесом с сотрудниками [53а] термин «диффузионное скольжение» (диффузионная вязкость по Херрингу [60]) также указывает на связь процессов вязкого течения и диффузии.

Исследуя энергию активации процессов деформации, Дехтяр [79] установил, что с уменьшением внешних напряжений энергия активации сдвига принимает все более высокие значения и при малых напряжениях приближается к энергии активации процесса самодиффузии. В табл. 12 даны некоторые подсчитанные им значения. Другие исследователи, например Френкель

Таблица 12

Энергия активации сдвига Q в меди и железе
 в зависимости от внешних напряжений σ
 (по Дехтярю)

Медь, $T = 500^\circ$		Железо, $T = 1000^\circ$	
σ , кг/мм ²	Q , кал/моль	σ , кг/мм ²	Q , кал/моль
—	57200	—	64200*
1,6	51000	2,5	58000
2,5	37000	4,0	51000
4,0	28000	6,3	42000
6,3	21000	10,0	38000
10,0	15000	15,8	29000
—	—	25,1	21000

* Энергия активации самодиффузии.

[40], также вывели для процесса вязкого течения величину энергии активации, равную или близкую соответствующей величине для процесса самодиффузии. Отсюда можно заключить, что пластическое и вязкое течение, а также объемная самодиффузия, характеризуются сходными элементарными процессами, для осуществления которых требуется примерно одинаковая энергия. Снижение энергии активации пластического течения за счет внешних напряжений вызывается связанными с ними дополнительными искажениями решетки и легко этим объясняется.

Значение этих положений для процесса спекания заключается в том, что по данным об энергии активации нельзя отличить процессы объемной самодиффузии от процессов течения. Это справедливо также и в предположении сильно напряженного состояния вблизи пор, так как, по-видимому, все механизмы переноса вещества должны здесь влиять на равных основаниях. Таким образом, все работы, использовавшие уравнение Аррениуса в связи с измерением температурного инкремента процесса спекания, сами по себе не дают надежного ответа на вопрос о механизме переноса вещества (Тюммлер 180). Дальнейшее обсуждение вопроса см. гл. IV, стр. 197.

Исследование феноменологии спекания

В многочисленных работах над теорией спекания не только затрагивается вопрос о механизме переноса вещества, но даются результаты изучения и описание наблюдаемых явлений. В связи с многообразием таких явлений целесообразно, по Шелеру [7], различать «основные» и «побочные» (сопутствующие) явления, к которым относят явления, связанные с обычными характеристиками порошка или брикета, но не обязательно относящиеся к собственно процессу спекания, например: десорбция газов, исправление поверхностных дефектов, разложение или восстановление поверхностных соединений, снятие остаточных напряжений прессования, собственно рекристаллизация и т. д. Возможны такие порошковые агломераты, в которых сопутствующие явления могут быть почти или полностью исключены. «Основные» же явления, как-то: сцепление, сфероидизация пор, усадка или рост, связаны непосредственно с процессом спекания. Такой подход облегчает, по Шелеру, изучение процесса спекания. «Побочные» явления при спекании сильно осложняют картину процесса в начальной его стадии; с увеличением длительности спекания их влияние ослабевает и на первый план выдвигаются «основные» процессы¹. В каждой из этих групп явле-

¹ «Побочные» явления рассматриваются большей частью с точки зрения торможения или ускорения процесса спекания. Этот вопрос обсуждается в гл. IV, стр. 164.

ний — основных и побочных — возможны, однако, различные процессы, которые вызываются одинаковым механизмом переноса вещества. Впрочем, классификация Шелера была подвергнута критике (Хюттиг [7], дискуссия).

По Зауэрвальду [8], сцепление¹ и кристаллизация — основные процессы, приводящие к спеканию. Известно, что температурная зависимость сил сцепления и кристаллизации или роста зерен различна. Сцепление медленно и неуклонно усиливается по мере повышения температуры (как это можно ожидать на основании модельных представлений, стр. 125); рост же зерен наблюдается в существенно более узкой области температур. По Зауэрвальду, проявление сил сцепления носит общий характер; это явление происходит независимо от специфического влияния химического сродства не только между одинаковыми, но и между весьма различными материалами. Значение этого будет рассмотрено на стр. 180—196 (многокомпонентные системы).

Явления кристаллизации (имеется в виду такое повышение температуры, которое делает реальным обменные процессы) привлечены Зауэрвальдом потому, что из двух противоположных и различно ориентированных поверхностей, как правило, одна обладает более высоким энергетическим уровнем. Такая поверхность обладает большим количеством атомов высокой подвижности, которые могут длительное время переходить на более устойчивую поверхность. Это выражается в росте зерен и в общей собирательной рекристаллизации. По Зауэрвальду, это второе из основных явлений спекания наступает в его конечной стадии. Появление зародышей далеко не всегда необходимо для образования новых зерен, хотя оно и не исключено.

Процесс рекристаллизации изучали и другие авторы (например, Балицкий [82]). Обсуждались вопросы о состоянии после наклепа, структурных изменениях при отжиге, о скорости рекристаллизации, об ускоряющих и тормозящих факторах. Скорость рекристаллизации может быть определена с помощью уравнения Аррениуса и выражена через энергию активации и фактор частоты. Первая величина не зависит от степени деформации, вторая же увеличивается при повышении деформации. Как известно, процесс рекристаллизации можно понимать как в узком (восстановление структуры, искаженной наклепом), так и в широком (изменение кристаллической структуры происходит под влиянием температуры) смысле слова. Очевидно, рассматривая процесс спекания, можно считать его рекристаллизацией, но такой термин не дает ничего нового.

Шелер [7, 11] считает, что процесс рекристаллизации, кото-

¹ Подробнее о роли сцепления (адгезии) см. выше. Следует указать, что адгезия не связана со временем, и рассмотрение этого вопроса в связи с явлением спекания не вполне обосновано.

рый заканчивается полной перестройкой всех зерен, не может привести к уплотнению брикета. На линии, соединяющей центры двух соприкасающихся сферических частиц, находится определенное число атомов. Чтобы произошло уплотнение тела, необходимо уменьшить расстояние между этими центрами. Простое смещение атомов из исходных позиций в новые с образованием упорядоченной решетки (т. е. рекристаллизация) не может заметно изменить число атомов на данном участке и поэтому не может вызвать сближения частиц и усадку при спекании (но рекристаллизация в какой-то мере может усилить влияние течения или диффузии на процесс спекания).

Исследование кинетики кристаллизации, как и спекания, на простых ионных соединениях дает лучшую воспроизводимость результатов, чем на металлах, поэтому Смекал [88] проводил исследование на хлористом натрии. Предполагалось, что многие результаты, полученные при таком исследовании, можно перенести на металлы, хотя это не вполне обосновано. Было установлено, что рост кристаллитов при относительно низких температурах зависит от их ориентировки (тангенциальный рост); при высоких температурах все наружные поверхности нового кристалла растут одновременно и независимо друг от друга, очевидно без связи с ориентировкой. Был сделан вывод, что при низких температурах процессы обмена, приводящие к росту, происходят преимущественно на внутренних и внешних поверхностях; при высоких температурах эти процессы протекают «изотропно» и зависят только от температуры. Энергия активации обоих механизмов роста кристаллов существенно зависит от степени деформации.

Для «приваривания» (*Zusammenbacken*) особенно важно, чтобы поверхностные слои размягчались или оплавлялись раньше внутренних (Баларю [84]). На кристаллах соли было показано, что вершины кристалла при данной температуре размягчаются скорее, чем ребра, а ребра раньше, чем грани. Это утверждение не содержит ничего нового, так как известно, что работа растворения в последовательности тело — поверхность — ребро — угол — вершина заметно снижается слева направо и что верхний атомный слой всегда обладает значительно более высокой подвижностью. Существенно, на какую глубину от поверхности распространяется повышенная подвижность атомов и можно ли, например, считать правильным утверждение Лихтенэккера о расплавлении слоя толщиной около 10^{-4} см при температурах, достаточно далеких от температур плавления [84 а]. Эрдман-Езнитцер и Гюнтер [85] тщательно повторили опыты Лихтенэккера и при улучшенных условиях не смогли подтвердить его результаты. То же установили Кайзер, Кнаке и Странский [23].

Новая работа Бальшина [86] над теорией спекания основана

на наличии связи между усадкой и исходной плотностью порошка или брикета. Была исследована область пористости, имеющая практическое значение, обнаружена пропорциональность между снижением пористости (увеличением плотности) при спекании и исходной пористостью, когда число контактов между частицами при спекании остается примерно одинаковым. Если это число изменяется, то уменьшение пористости пропорционально произведению из исходной пористости на исходную плотность. Каждому процессу спекания¹ противопоставляется процесс расширения, который (по Бальшину) зависит от снятия напряжений прессования и от поведения газов. Вследствие этого прямолинейный характер зависимости нарушается, так как размер усадки должен быть уменьшен на некоторую величину. Однако иногда наблюдаются явления, которые лишь с трудом можно объяснить простейшими закономерностями.

Выводы Бальшина основаны на значительных упрощениях и поэтому могут рассматриваться лишь как приближенные. Кроме того, дополнительные осложнения вносит наличие остаточных окислов. Отклонения экспериментальных и расчетных данных нетрудно объяснить наличием остаточных окислов.

Ивенсен [87] исследовал спекание порошков меди, никеля, железа, карбида титана и карбида вольфрама. Он обнаружил, что уплотнение при спекании может быть выражено в форме относительного уменьшения объема пор (коэффициент K), которое при данных условиях спекания остается постоянным и не зависит от исходной плотности. Уравнение

$$K = \frac{\gamma_n (\gamma_k - \gamma_{сп})}{\gamma_{сп} (\gamma_k - \gamma_n)} \quad (11)$$

позволяет подсчитать плотность спеченного тела ($\gamma_{сп}$) по данным исходной плотности (γ_n), теоретической плотности (γ_k) данного материала и упомянутой постоянной K , а также объемную усадку при различной исходной плотности.

Об усадке и росте при спекании сообщает Мей [89]. В зависимости от величины зерен получаются различные уравнения для расчета усадки. Усадка вдоль и поперек направления прессования различна, обычно она больше в перпендикулярном сечении (рис. 38, а). Для порошка с весьма плоскими частицами результат может быть обратным (рис. 38, б). Железные порошки выше точки A_3 показывают нарушение закономерности уплотнения (см. также Тюммлер, стр. 171). Явления роста наблюдаются чаще всего в многокомпонентных системах (см. ниже).

¹ Очевидно, имеется в виду усадка.—Прим. ред.

Франссен [90] сообщает о неодинаковом изменении формы брикетов при спекании. Для однокомпонентных систем усадка во всех трех измерениях оказалась различной. Франссен объясняет это неравномерным распределением давления при прессовании, недостаточной однородностью температурного поля, влиянием силы тяжести и, кроме того, влиянием собственных дефектов формы.

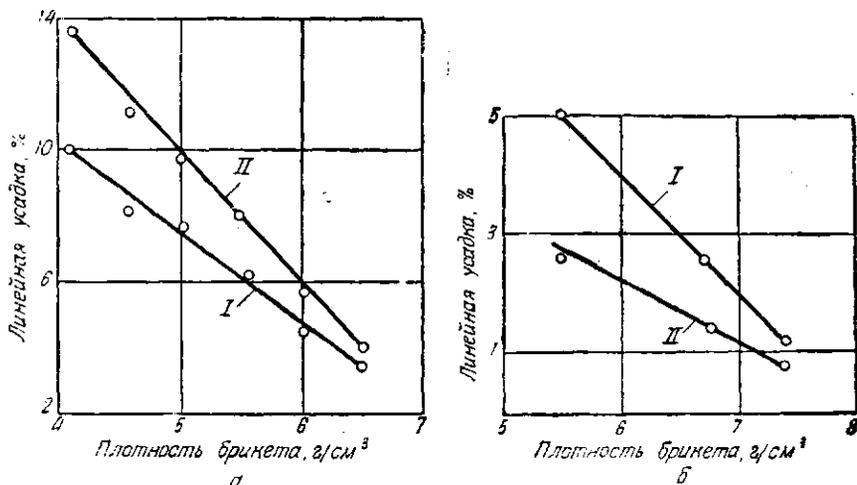


Рис. 38. Усадка при спекании брикетов из железного порошка обычного (а) и состоящего из плоских частиц (б); параллельно (I) и перпендикулярно II направлению прессования (Мей)

Явление образования «каркаса» в процессе спекания и влияние этого явления на длительность спекания и конечную плотность рассматривает Скаупи [91]. Устойчивый «каркас» может образоваться не только при спекании многокомпонентных систем, но и при спекании порошка какого-нибудь одного металла. Так, например, железные брикеты, сравнительно долго спекавшиеся при низкой температуре (650°), сохраняли свою пористость и при высокотемпературном спекании. В таких случаях образование «каркаса» оказывает вредное влияние. Скаупи полагает, что практически надо при спекании как можно быстрее проходить опасную с точки зрения образования «каркаса» температурную зону. Это обеспечит сокращение длительности процесса и улучшит свойства спеченных продуктов.

Наблюдения Давиля [22] показали, что при определенных условиях спекание приводит к образованию промежуточного слоя более высокой прочности, чем собственно спеченный металл. Образование такого слоя обуславливается или ускоряется

при наличии определенных посторонних веществ. Их влияние усиливается с уменьшением размера частиц. Это заключение Давиль сделал, определяя прочность на срез стали и твердых сплавов, припаянных медью или серебром. Прочность спая заметно повышается при уменьшении толщины его шва. Исследования показали, что прочность меди в спаях или прочность границ между серебром (или медью) и двумя другими сплавами увеличилась по сравнению с прочностью собственно серебра (меди).

Давиль перенес эти результаты на реакции, протекающие при спекании. Спекая ультратонкий порошок (частицы менее $0,1 \text{ мк}$) ниже температуры самопроизвольного роста зерен, оказалось возможным получить металлические тела более прочные, чем литые того же химического состава.

Райнс, Биркенэлл и Хагс [55] подробно сообщают о поведении пор при спекании медных брикетов. Картина весьма своеобразна. При обычной объемной усадке брикетов общее количество наличных пор уменьшается, но их средний размер по мере спекания увеличивается. Самые малые поры исчезают полностью, поры с размерами выше определенной критической величины растут, было также замечено слияние пор. Форма пор в процессе спекания значительно упрощается, стремясь в пределе к сферической. Все процессы протекают тем скорее, чем выше температура спекания. На последующих стадиях спекания встречаются поры, размеры которых намного больше размеров ранее наблюдавшихся и исходных пор (рис. 39). В определенной зоне (близко к внешней поверхности образцов) в конечной стадии процесса вовсе нельзя было найти поры. Это предсказал еще Пинес [53] на основании своих расчетов, в частности, для крупных образцов.

Спекание проводили в атмосфере водорода, аргона и в вакууме. Наиболее отличившимися оказались результаты, полученные при спекании в аргоне (трудно диффундирующий газ). Аналогичное явление описали Шелер и Вульф [21]. О теоретическом значении этих результатов см. стр. 140.

Шелер, Суэзи, Баш и Райнс ([7] дискуссия) обсуждали, наступает ли на определенной стадии спекания полная изоляция пор или же они остаются открытыми (связанными с поверхностью) вплоть до высоких степеней уплотнения. Некоторые исследования, например наблюдения Шелера, указывают на изоляцию пор. Спекание в вакууме брикета из круглых частичек меди, предварительно спеченного в защитном газе при атмосферном давлении, показало значительное снижение плотности. Этот рост образцов можно объяснить лишь наличием в замкнутых порах газов под давлением, большим атмосферного. Многие авторы основывают свои теоретические выводы на предпо-

ложении, что на определенной стадии спекания часть пор замыкается. Наблюдения Суэзи и Баша разъясняют, однако, что в большинстве случаев происходит лишь слабая изоляция пор. Измерения относительной воздушной проницаемости спеченной меди показали, что даже при относительной плотности 94,4%

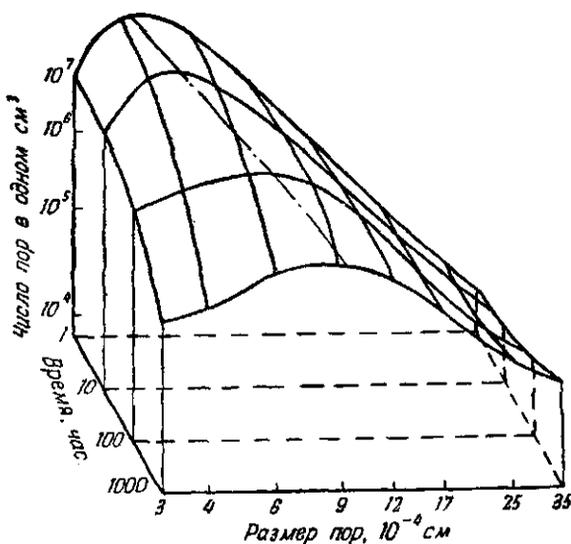


Рис. 39. Распределение пор по размерам при спекании медных брикетов в функции времени. Спекание при 1000° в водороде (Райнс, Биркенэлл и Хагс)

(5,6% пор) наблюдается еще заметная проницаемость (табл. 13). Даже спеченные в присутствии жидкой фазы карбиды, обладающие пористостью в 0,5%, абсорбируют жидкости. Как заметил Райнс, эти результаты не сопоставимы, так как условия прессования и спекания были различными.

Таблица 13
Воздушная проницаемость медных образцов, спеченных до различной плотности (Суэзи и Баш)

Плотность спеченных образцов		Относительная проницаемость (воздух)
абсолютная г/см³	относительная %	
8,00	89	5
8,25	92,8	5
8,32	93,5	1
8,40	94,4	0,75

Образование замкнутой или открытой пористости существенно зависит не только от условий прессования и спекания, но и от размера, формы и набора частиц. О форме пор в спеченных телах можно судить по результатам магнитных испытаний (см. гл. V).

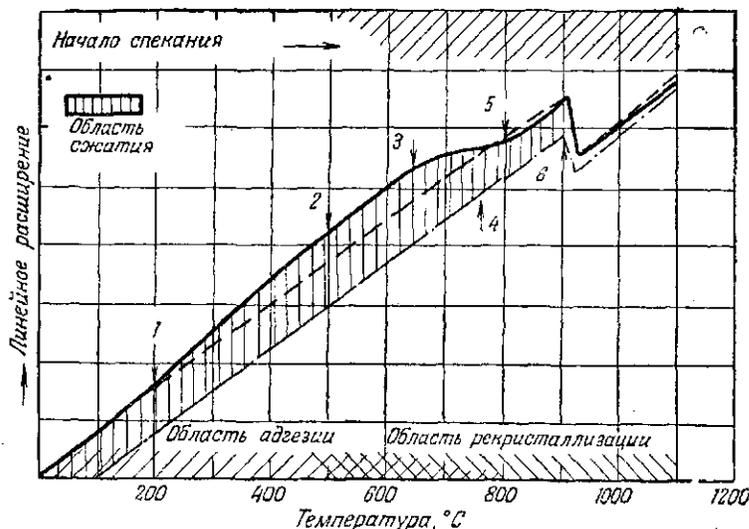


Рис. 40. Дилатометрические кривые спекания брикетов из железного порошка (Зильберайзен):

- 1 — возврат, удаление газов; 2 — начало рекристаллизации; 3 — собирательная рекристаллизация; 4 — магнитное превращение; 5 — усиленный рост зерна; 6 — превращение;
- нагрев порошковых брикетов;
 - - - - - охлаждение порошковых брикетов;
 - · - · - · нагрев и охлаждение компактных тел

Ход спекания был исследован неоднократно самыми различными методами. Зильберайзен [92] применил, например, дилатометрический метод. Так как металлокерамические материалы, состоящие из многих компактных частиц, должны при нагреве подчиняться в основном тем же физическим законам, что и компактные тела, отклонения от нормального хода дилатометрической кривой будут поэтому показывать на различные процессы, происходящие во время спекания. Исследованию подвергались неспеченные брикеты.

Как показывают дилатометрические кривые (рис. 40), удлинение при нагреве брикета, спрессованного из железного порошка, происходит сначала равномерно. При 200° наблюдается ускоренное удлинение, что приписывается выделению газов и явлениям возврата. В области температур 500—550° начинается

рекристаллизация, наблюдается заметный перегиб кривой в сторону замедления (более пологий ход). Здесь уже возможны процессы обмена местами атомов, вызывающие образование связей между частицами и некоторое их сжатие. При 640° (в области собственно собирательной рекристаллизации) кривая становится очень полой, при 800° она вновь приобретает нормальный угол наклона. Хорошо выражено сильное сжатие образца, связанное с $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращением.

Важная особенность дилатометрических кривых спекания — гистерезис нагрева и охлаждения. Кривая охлаждения лежит ниже кривой нагрева и подобна дилатометрической кривой компактного образца. Величина гистерезиса (область сжатия, заключенная между кривыми нагрева и охлаждения) позволяет определить подходящие условия и предпосылки процесса спекания (свойства порошка, температура и длительность процесса спекания, защитная среда).

Дувец и Мартенс [93] также исследовали процесс спекания с помощью дилатометра. Ими описано спекание различных чистых металлических порошков и их смесей, а также предварительно легированных порошков при нагреве с различной скоростью до разных температур. Бартельс [94] исследовал спекание железных порошков, измеряя модуль упругости и скорость распространения звука. Изменения модуля упругости хорошо отражают процессы, происходящие при спекании. Как известно, модуль упругости E связан расчетным образом с плотностью, которая изменялась в процессе спекания. Так как скорость распространения звука — «расчетно независимая величина», ее измерения позволяли определять упругие свойства «в чистом виде». Образцы, полученные при некотором определенном давлении прессования (независимо от структуры пор и плотности), показали одинаковый ход кривых изменения скорости распространения звука в процессе спекания. Очевидно, скорость распространения звука в телах, спрессованных до определенной плотности (степени контакта частиц), достигает значений, характерных для вполне компактных тел. Ритцау [95] исследовал ход спекания, измеряя термоэлектродвижущую силу. Пара была составлена из металла и брикета-штабика с двумя сляями: металл — брикет и брикет — металл. Величина и направление т. э. д. с. зависят от разности температур спаев и от степени спекания; на развитых стадиях спекания кривые показывают обратимый характер. Была также измерена дифференциальная т. э. д. с. в паре, состоящей из брикета и полностью спеченного образца. С увеличением степени спекания брикета эта дифференциальная т. э. д. с. стремилась к нулю (рис. 41). Заслуживает упоминания специальная методика ступенчатого нагрева прессованных штабиков, примененная Ритцау [96] для выяснения температурной зависимости отдель-

ных стадий спекания на одном и том же образце (опыты проводили на спеченном электролитическом железе, измеряя твердость).

Хауснер и Дедрих [29] пытались проследить и степень спекания, измеряя электропроводность образцов (гл. IV; гл. V).

На примере адсорбции паров метанола спеченной и неспеченной медью Шрейнер [97] показал возможность применения в порошковой металлургии адсорбционной методики. Порошки нагревали при различных температурах в течение 2 час. в токе водорода; после охлаждения снимали изотермы адсорбции. Характер изменения изотерм в зависимости от температуры нагрева позволял делать выводы о ходе спекания. Подробности см. в гл. II.

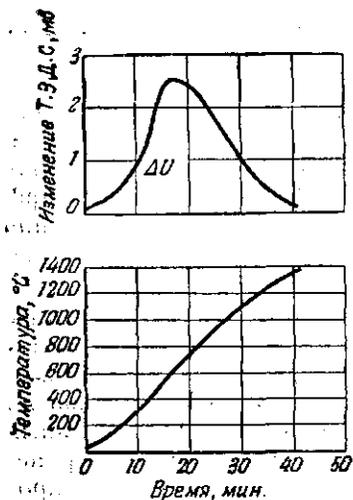


Рис. 41. Зависимость т. э. д. с. термопары «никелевый брикет — никелевый спеченный материал» от температуры и длительности спекания (Ритцау)

Факторы, тормозящие и ускоряющие спекание

Описание процесса спекания не должно ограничиваться идеальными условиями экспериментов и модельными представлениями. Последние необходимы, чтобы разобраться в главных вопросах проблемы. Однако такие модельные представления часто значительно отличаются от реальных процессов спекания.

Из процессов и явлений, которые накладываются на идеализированный ход спекания, при всех условиях имеют значение реальные структуры частиц порошков, а также величина, форма и распределение этих частиц. Кроме того, существуют поверхностная активность и дефекты в решетках, которые зависят и от метода производства порошков (см. также гл. II).

Существенное значение имеют напряженное состояние, вызванное деформацией или другими причинами, и вообще любое энергетическое отклонение от нормального состояния, а также аллотропические превращения. Окисные пленки и растворенные или «захлопнутые» в порах газы также сильно влияют на процесс спекания, но эти влияния количественно трудно учесть. Относительно слабо влияние первичной структуры, т. е. кристаллитов. Влияние величины, формы и распределения частиц детально обсуждалось в ранее опубликованной литературе.

О влияниях необратимых искажений решетки и факторов, которые можно обобщить термином «поверхностная активность», сообщают Хедваль [10], Хюттиг [5, 98] и Фрикке [99]. Общий обзор дан Тюмлером [100]. Новых значительных результатов здесь с тех пор не получено. Хотя металлы, обладающие высокой поверхностной энергией, как правило, несколько труднее переводятся в высокоактивное состояние, чем неметаллические материалы, такие высокоактивные металлы все же часто встречаются (см. гл. II). Сильные искажения решетки и высокую степень неупорядоченности можно обнаружить рентгенографически и калориметрически. Но лишь в последнее время были сделаны попытки определить их количественное влияние на процесс спекания и исследовать кинетику снятия таких искажений.

Обусловленная этим нестабильность частиц порошков и принципиально связанное с ней влияние избыточной свободной энергии на процесс спекания находятся вне сомнения. Для подобных частиц характерна повышенная подвижность атомов. Этот сам по себе ускоряющий фактор спекания может быть, однако, сглажен влиянием формы поверхности. При повышении температуры подобной системы нестабильность отдельных частиц может быть снята раньше, чем начнется реакция спекания между частицами. От соотношения скоростей этих частных процессов зависит, будет ли ускоряться спекание. Важным фактором, ведущим к повышению поверхностной активности, являются относительно острые зубцы и вершины, что должно обязательно учитываться при объяснении усадки тонких порошков. Поверхностным натяжением объясняется сильная склонность к усадке весьма тонких порошков (0,1—1 мк) даже при температурах, значительно ниже температуры плавления.

В процессе спекания шероховатость частиц существенно сглаживается; достигаемое за этот счет сближение между центрами частиц часто приводит к значительному уплотнению при спекании реальных порошков. По Зауэрвальду, подобная усадка происходит как за счет поверхностной диффузии, так и вследствие процессов вязкого или пластического течения.

Хинньюбер и Рюдигер [101] сообщают некоторые детали для оценки относительных коэффициентов поверхностной активности металлических порошков и связанного с этим поведения порошков при спекании. Эти данные имеют и теоретическое, и практическое значение, так как при сильном измельчении частиц их поверхность увеличивается не только геометрически (т. е. обратно пропорционально размерам. — Прим. ред.) но и за счет образования трещин, расселин и т. п.

Поверхностная активность была изучена количественно на четырех порошках вольфрама различной дисперсности (0,08—1 мк) физическими (электронный микроскоп, электронная эмиссия,

рентген), химическими (окисление, каталитическое влияние, адсорбция и десорбция) и технологическими (объем утряски, пресуемость, dilatометрические изменения при спекании) методами.

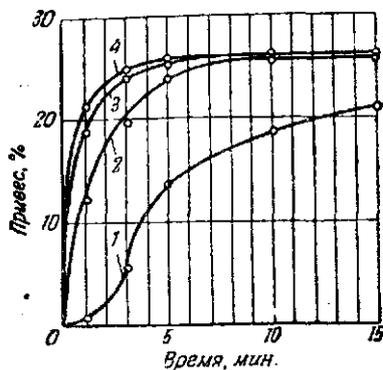


Рис. 42. Кинетика окисления при 500° порошка вольфрама различной дисперсности (от кривой 1 к кривой 4 дисперсность повышается) (Хиннюбер и Рюдигер)

200° эмиссия грубозернистого тонкозернистого. Каталитическое влияние (разложение раствора перекиси водорода и измерение повышения температуры в калориметре) сильнее всего выражено у тонких порошков (рис. 43). Точно также выделение газов при одинаковом нагреве, естественно, больше всего у активных порошков, в то время как температура начала их спекания ниже других. Большую часть использованных здесь методов исследования можно без особого труда применить в заводских лабораториях. Подробнее об исследовании порошков см. гл. II.

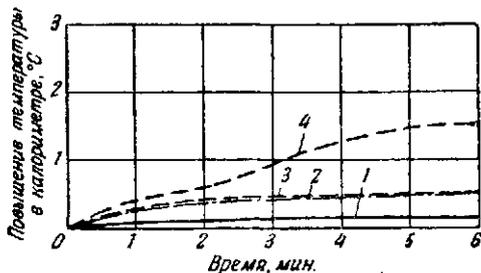


Рис. 43. Каталитическое разложение раствора перекиси водорода под влиянием активных порошков вольфрама различной дисперсности (от кривой 1 к кривой 4 дисперсность повышается) (Хиннюбер и Рюдигер)

Зависимость свойств спеченных тел от поверхностной активности порошков можно проследить по магнитным характеристикам сплава аллико и вольфрамокобальтовых твердых сплавов.

Незер и Бурмейстер [102] исследовали возможность улучшения спекаемости металлических порошков путем обработки поверхности их частиц. Опираясь на положения химии твердых тел, они исследовали две основные возможности:

1) покрытие поверхности частиц активным металлическим слоем, получаемых восстановлением при возможно более низких температурах;

2) обволакивание частиц веществом, образующим при спекании легкоплавкое соединение, диффундирующее в конечном счете в глубь частиц.

Исследовались медные и железные порошки с хорошей и плохой прессуемостью.

Для исследования влияния активных металлических поверхностных слоев порошки смешивали с легко восстанавливающимися солями железа, марганца, вольфрама, ванадия и меди и подвергали восстановлению. Предварительно при особых опытах были выяснены температуры, при которых в присутствии железного порошка наступает заметное восстановление. В опытах второй группы применяли порошки фосфора в форме фосфата аммония, фосфорной кислоты или элементарного красного фосфора. Определялось также изменение содержания кислорода в зависимости от температуры. Так как фосфор образует с железом легкоплавкую эвтектику, можно таким путем получить при спекании своеобразный эффект «припаивания». Аналогичные исследования Айзенкольба см. в гл. VIII.

Материалы, спеченные из порошков, подвергнутых указанной обработке, и особенно из порошков с плохой прессуемостью и спекаемостью, имеют заметно более высокие механические свойства — предел прочности и удлинение. Особенно сильно влияет фосфатирование порошка. Для порошков, обладающих хорошей прессуемостью, этот эффект менее значителен.

Повышение подвижности атомов в металле за счет внутренних напряжений (за счет наклепа и т. п.) должно привести к улучшению спекаемости (Зауэрвальд [8], Херринг [61]). Однако, по Зауэрвальду, этому противодействует сниженная пластичность, вызываемая наклепом. Вообще Зауэрвальд отметил, что для процесса спекания повышенная внутренняя энергия требуется лишь в некоторых случаях.

Наблюдения Делизле [107] показали, что предварительно отожженный неспрессованный порошок железа спекается хуже, чем неотожженный. Это указывает (так как речь идет о порошке, полученном механическим измельчением) на форсирование спекания за счет внутренних напряжений.

Маккензи и Шутльворс [44] считают маловероятным, что энергия наклепа (например, за счет более высоких давлений прессования) может оказать сколько-нибудь существенное влияние на

спекание. Процессы возврата и рекристаллизации при высоких температурах заканчиваются в течение нескольких секунд; соответственно в очень короткое время снимается энергия наклепа. Тем не менее опыты Мея и Эрдмана-Езнитцера [26] показывают

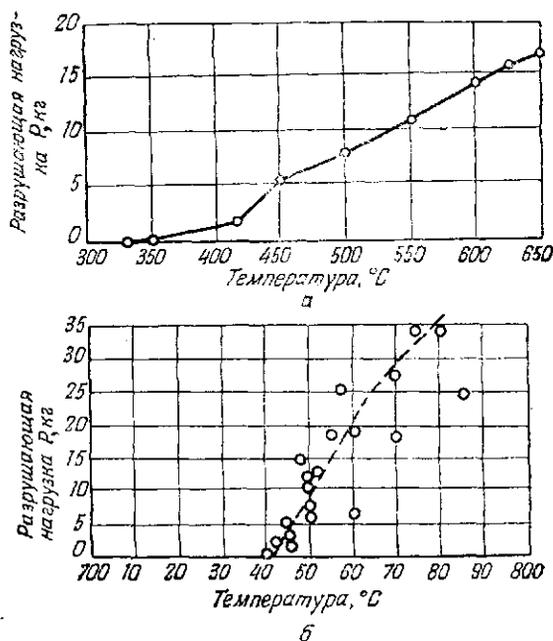


Рис. 44. Влияние температуры «схватывания» на прочность приваренных медных образцов, деформированных на 92% (а) и недеформированных (б) (Мей и Эрдман-Езнитцер)

заметное влияние наклепа (рис. 44). Однако из этих данных не следует, имеют ли наклепанные образцы (после одинакового нагрева) более высокую прочность на разрыв, чем ненаклепанные; при более высоких температурах вследствие различного наклона кривых разница в прочности должна уменьшаться.

Заслуживает внимания количественное рассмотрение влияния напряжений решетки на процесс спекания (Гальперин, Гегузин, Пинес и Смушков [107a]). Они проследили рентгенографически снятие напряжений в зависимости от температуры и времени, определяя при этом особым методом удельной теплоемкости освобождающуюся скрытую энергию. Были исследованы различные порошки меди, железа и никеля с размерами частиц от 10 до 100 мк.

При скорости нагрева 2—3 град/мин теплоемкость порошков достигала величин, соответствующих компактным металлам, при температурах: для меди 400—500°, железа 550°, никеля 750°. Это значит, что большая часть внутренних напряжений снималась ниже указанных температур. Рентгенографически были получены аналогичные результаты, причем снятие напряжений в медном порошке было прослежено изотермически в области температур 100—250°. Так, при 250° через 12 мин. никакой дополнительной упругой энергии не обнаружилось.

Гальперин, Гегузин, Пинес и Смушков установили, что обнаруживаемые рентгенографически напряжения решетки не могут оказывать существенного влияния на собственно процесс спекания, т. е. снятие напряжений заканчивается в основном прежде, чем достигается температура быстрого спекания. Это заключение не противоречит тому известному факту, что скорость спекания активных порошков выше, так как уже очень малая «концентрация» искажений может вызвать сильное снижение энергии активации подвижности атомов (образование вакансий). Эта значительная рентгенографически уже неулавливаемая повышенная активность сохраняется до высоких температур и в течение длительного времени. Спустя определенное время и эти остаточные напряжения снимаются, в связи с чем их влияние на процесс спекания все уменьшается. Полученные названными авторами низкие значения энергии активации механизма перемещения атомов, приводящего к снятию напряжений, и низкие значения энергии активации самодиффузии в образцах из прессованных порошков подтверждают эти высказывания (соответственно с развитием процесса спекания должна также повышаться теплота его активации; см. гл. IV, стр. 131).

Так как данные различных авторов противоречивы, следует осторожно относиться к высказыванию о влиянии внутренних напряжений на спекание, в частности, о снижении температуры начала эффективного спекания вследствие наклепа (Мей и Эрлман-Езнитцер, рис. 44). Нет сомнения, что такого рода влияние может быть. Кроме того, нужно согласиться, что в любом реальном процессе спекания поликристаллических порошков упругие напряжения принимают участие также и в том случае, когда они существуют в форме указанных выше остаточных напряжений (Смекал [88]).

Фундаментальное исследование спекания под действием внешних сил проведено Гегузиным, Маркон и Пинесом [53а]. Всестороннее внешнее сжатие в твердых компактных телах никаких изменений не вызывает; в пористых же телах обнаруживают выше определенных температур явления усадки, если только это сжатие не действует и на внутренние поверхности пор. Внешнее давление P_a просто суммируется с внутренним («негативным»)

давлением P_n , обусловленным поверхностным натяжением σ на поверхности пор. Суммарное давление $P = P_a + P_n = P_a + \frac{2\sigma}{r}$ (r — радиус кривизны пор). Это было доказано измерениями усадки в опытах спекания с нагрузкой и без нее. Было также установлено, что одностороннее давление эквивалентно меньшему всестороннему.

Скорость спекания меди под статической нагрузкой исследовали Райнс и Кеннон [109]. Брикетты из медного порошка спекали под нагрузкой от нуля до $11,6 \text{ кг/см}^2$ при 1000° в токе водорода и измеряли плотности; длительность опытов составляла до 110 час. Металлографическое исследование показало, что поры, несмотря на влияние нагрузки, сохраняют свою форму.

Проводились также опыты спекания под нагрузкой неспрессованных порошков. Здесь, чтобы достичь той же плотности, требовалось, конечно, более длительное спекание. Плотность образцов приближалась к плотности компактного материала с затухающей скоростью; однако эта скорость повышалась с увеличением нагрузки. В качестве «параметра уплотнения» была принята величина $a = \frac{P - P_p}{P}$. Здесь P_p и P — выраженная в процентах пористость образцов, спекавшихся соответственно под нагрузкой P и без нее. Было получено выражение, в котором определенной нагрузке соответствует пропорционально возрастающее уплотнение независимо от времени. Таким образом, приложенная сила, как указано выше, складывается с действующим при спекании поверхностным натяжением.

Упомянутые авторы указали на значительную аналогию между процессами спекания и ползучести. При ползучести нагрузка вызывает определенную деформацию, выражаемую в виде линейной функции логарифма времени. Прямая линия наблюдается и для спекания на диаграмме «нагрузка — логарифм времени» (для данной степени уплотнения). Но надо иметь в виду ограниченный характер этих выводов, так как опыты проводились в сравнительно узком интервале нагрузок; при больших или меньших нагрузках возможны другие результаты.

Лорен и Эйде [110] проводили свое исследование на модели, подобно Кучинскому. Они установили, что при спекании шара на плоскости скорость образования контактной поверхности зависит от угла наклона плоскости. Приложение довольно незначительных усилий также существенно изменяет условия роста контактной зоны. При нагреве медного шарика $0,6 \text{ мм}$ на плоской медной пластине в течение 100 мин. при 1050° ширина контактной зоны (зоны приваривания) составила $0,14 \text{ мм}$, тогда как тот же процесс под нагрузкой 10 г дал ширину зоны $0,30 \text{ мм}$ (рис. 45). Это также подтверждает, что даже незначительные

собственные напряжения материала могут сильно изменить закономерности спекания.

Давиль и Рикс [108] сообщают о влиянии на процесс спекания растягивающих усилий. Они проводили исследование на чистом кобальтовом порошке с размером частиц около 1 мк. Из этого порошка под давлением 1,9 т/см² прессовали штабики, которые для дальнейшей механической обработки спекали в водороде при

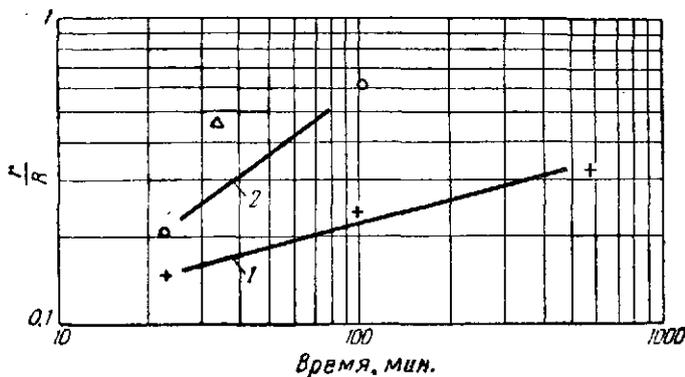


Рис. 45. Влияние малых нагрузок на ширину контактной зоны. Модельные испытания:

1 — без нагрузки; 2 — нагрузка 10 г (Лорен и Эйде)

675°. При этой температуре усадка не наблюдалась. Подготовленные таким способом образцы нагревали, растягивая их различными нагрузками. Оказалось, что даже незначительные растягивающие усилия сильно влияют на усадку. Уже при нагрузке 25 г/мм² усадка в направлении действия силы почти полностью прекращалась. Перпендикулярно этому направлению усадка увеличивалась, однако в гораздо меньшей степени. Конечная плотность после спекания, таким образом, сильно зависела от усилия растяжения образца.

На скорость спекания большое влияние оказывают изменения кристаллической решетки, вызываемые аллотропическими превращениями или химическими процессами, происходящими во время спекания. Хауснер [103] и Тюммлер [50, 80] исследовали железные порошки и выяснили влияние постоянной нагрузки на температуру превращения. Особенно отчетливо выступили эффекты, обусловленные превращением. Хауснер исследовал прессованные электролитические порошки железа; Тюммлер — преимущественно хорошо утрясенные непрессованные порошки карбонильного железа и весьма тонкие, отсеянные воздушной классификацией, порошки мягкого железа полученного методом механического истирания. Хауснер установил, что пульсирующий

нагрев (выше и ниже температуры превращения. — *Прим. ред.*) при спекании уменьшает усадку в направлении прессования и увеличивает ее в перпендикулярном направлении по сравнению с обычным спеканием. Величина зерец при пульсирующем спекании оказалась значительно больше, чем при спекании в той же температурной области, но при постоянной температуре. Особенно сильно сказывается пульсирующий нагрев при спекании в водороде (рис. 46). Кроме того, было обнаружено меньшее количество пор, но больших размеров (рис. 47). Это, вероятно, можно

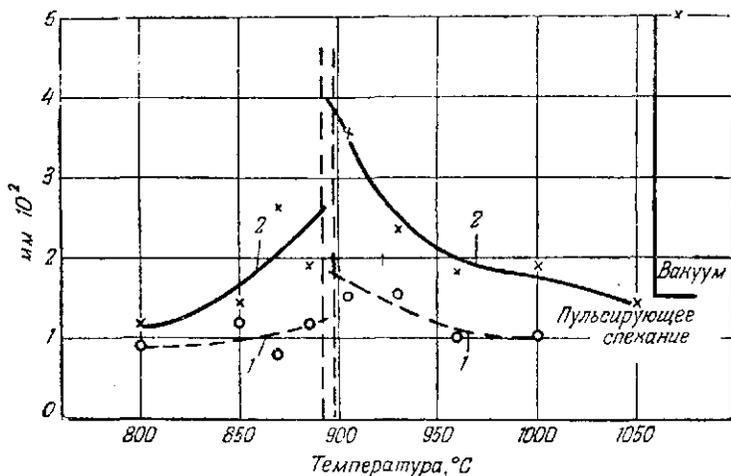


Рис. 46. Наблюдаемый размер частиц карбонильного железа после спекания в течение 5 час. в вакууме (1) и водороде (2) при различных температурах

Справа показан достигнутый размер частиц после пульсирующего спекания возле точки A_3 в вакууме (кружок) и водороде (крестик) (Тюммлер)

объяснить тем, что при спекании, особенно в начальной стадии, отдельные частицы испытывают как прямое, так и обратное превращение, попеременно сжимаясь и расширяясь (объем γ -железа меньше, чем α); в то же время вызванные этим образование и разрыв контактов не могут протекать обратимо. Пора, возникающая при превращении $\alpha \rightarrow \gamma$ в спеченном образце, может при известных обстоятельствах сохраниться при обратном превращении $\gamma \rightarrow \alpha$; после повторного цикла превращения эта пора может увеличиться.

Тюммлер исследовал значимость принципа Хедвалла в процессе спекания железа при пульсирующем нагреве вокруг точки A_3 , имея в виду повышение скорости реакций в твердых телах при наличии превращений. Сравнительное исследование свойств после спекания в различных условиях не выявило влияния тако-

го нагрева. Так, например, твердость и плотность при пульсирующем спекании оказались не выше, чем после спекания при постоянной температуре, которая чуть ниже температуры превращения; величина зерен, однако, заметно выросла (см. выше). Из-за

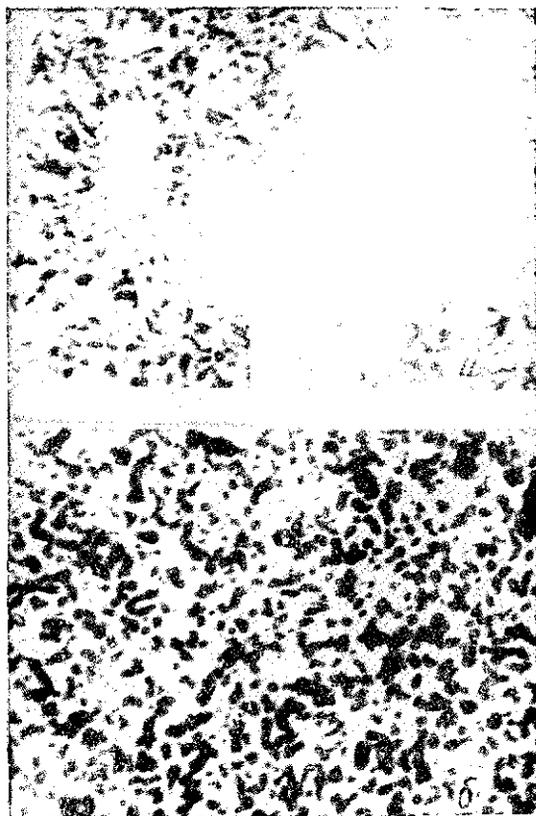


Рис. 47. Увеличение размера пор при пульсирующем спекании (б) по сравнению с обычным спеканием при 870° (а) порошка армко-железа с размером частиц 1—6 мк \times 400. (Тюммлер)

большой скорости превращения железа и уже упомянутого разрыва контактов при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении нельзя ожидать ясно выраженного уплотнения при пульсирующем спекании, хотя в области превращений и должна существовать более высокая подвижность атомов.

Давно известно, что при спекании железа несколько выше

точки A_3 часто получают худшие свойства,¹ чем при спекании ниже этой температуры (Зауэрвальд [104], Мей [89]). Такие же исследования проводил Тюммлер [50, 80]. В его работах этот эффект выявлялся тем отчетливее, чем тоньше был спекаемый порошок и чем больше разница в свойствах спеченного и неспеченного тела (т. е. «длиннее путь реакции»). При предварительном

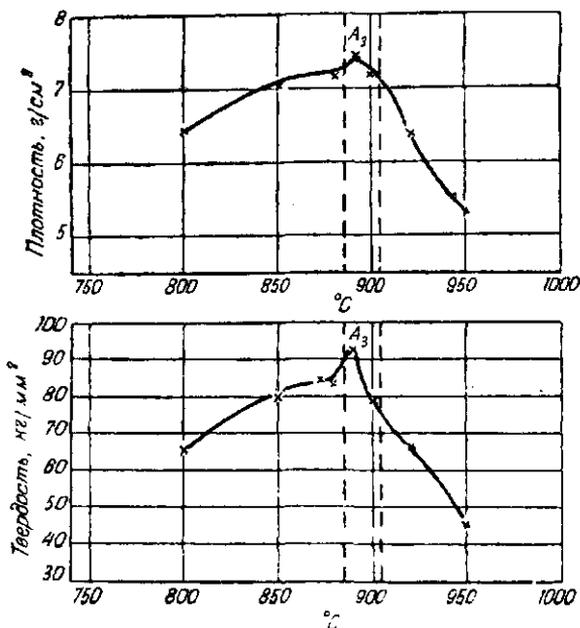


Рис. 48. Снижение свойств спеченного армко-железа после перехода в γ -область. Исходный размер частиц 1—6 мк; спекание в вакууме 5 час. (Тюммлер)

прессовании порошка этот эффект выявляется не так отчетливо.

Заслуживает внимания аномальное поведение многих тонких порошков даже при спекании ниже области превращения: при более высоких температурах спекания получают худшие свойства, чем при более низких. Это особенно относится к области температур 910—950° (рис. 48). Наблюдаемое здесь при повышении температуры спекания ухудшение свойств и снижение скорости реакции внутри гомогенной фазы непонятно с точки зрения основ классической кинетики. Тюммлер считает, что здесь влияют термодинамически необратимые нарушения порядка («дефекты

¹ Имеются в виду свойства, которые улучшаются с повышением температуры спекания.

структуры»), приводящие при нагреве выше точки A_3 к образованию сильно искаженной γ -решетки. Для тонких порошков ($< 5 \text{ мк}$) с их многочисленными «центрами искажений» это вполне правдоподобно. Дефекты структуры обуславливают дополнительную подвижность атомов, а поэтому и усиленное спекание, которое выступает тем отчетливее, чем ниже температура спекания в γ -области; при более высоких температурах возникает относительно быстрое исправление дефектов. Схематически это представлено на рис. 49.

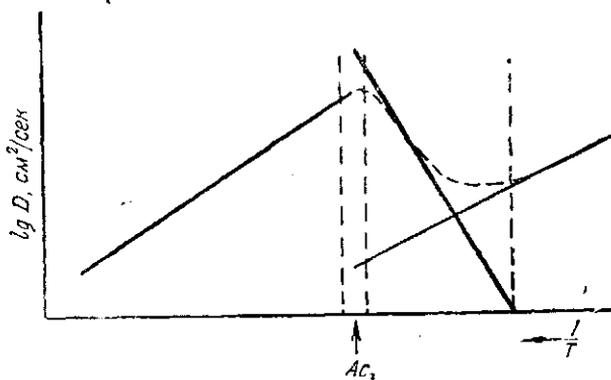


Рис. 49. Подвижность частиц при пульсирующем спекании возле точки A_3 , обусловленная термодинамической обратимостью и необратимостью (жирная линия) Схема (Тюммлер)

Спекание углеродсодержащих порошков было исследовано на образцах карбонильного железа с 0,41% углерода. Так как процесс спекания в этом случае может быть завуалирован процессом обезуглероживания, при спекании в вакууме и в водороде были получены резко различные результаты. В связи с возможным различным характером обезуглероживания (поверхностное или сквозное по всему сечению) и температурным смещением области превращения при обезуглероживании процесс имеет свою особую феноменологию [50].

Дувец [105] указывает, что спекание железного порошка при 815° (α -область) и 980° (γ -область) приводит к резко различной скорости уплотнения: во втором случае она была в тысячу раз меньше. Не указано, к сожалению, какой применялся порошок.

Хауснер [106] отметил значительное влияние разложения боридов циркония на процесс спекания порошка циркония.

Развивая представления, упомянутые на стр. 154, в частности о зависимости энергии активации процессов течения от внешних напряжений, Дехтяр [79] пришел к выводу о влиянии посторонних атомов на самодиффузию металлов. Известно, что образова-

ние решетки твердого раствора замещения или внедрения может вызвать значительное искажение решетки. Этот эффект можно сравнить с влиянием действительных напряжений, которые существенно отражаются на диффузионной подвижности атомов. Количественное исследование этого вопроса имеется, например, в исследовании Грузина, Корнева и Курдюмова [81] самодиффузии железа при переменном содержании углерода. Энергия активации самодиффузии в γ -области уменьшается с 68 000 кал/г-атом при 0,18% (атомн.) углерода до 33 000 кал/г-атом при 4,7% (атомн.) углерода.

Трудно сказать, какое значение имеют эти данные для практики спекания. Исследуя влияние растворенного углерода и кислорода на процесс спекания железного порошка, Цаф [54, а] получил, например, диаметрально противоположные результаты. В обоих случаях было отмечено значительное торможение процесса спекания. К сожалению, этот вывод основан на косвенном «показателе качества» — произведении прочности на удлинение спеченного продукта. Чистое спеченное железо имело «показатель качества» около 10; при содержании углерода около 0,15% — 3,5; при 0,6% углерода лишь 2,6. Влияние кислорода показано в табл. 14.

Таблица 14

Влияние кислорода на механические свойства спеченного железа (Цаф)

Содержание кислорода %	Свойства		
	предел прочности σ_b , кг/мм ²	удлинение δ , %	показатель качества $\frac{\sigma_b \delta}{100}$
0,2	25,7	39,3	10,1
0,4	24,3	34,7	8,42
0,6	25,6	29,3	7,50

Аналогичные результаты получены при спекании кислородсодержащих медных порошков. Такой эффект объясняется влиянием посторонних атомов, тормозящих диффузию.

Не ясно, связан ли «показатель качества», полученный Цафом, с торможением процесса спекания, или же здесь играют роль другие факторы. При оценке, например, влияния растворенного кислорода очень трудно элиминировать искажающее влияние окисных пленок.

Клазинг и Зауэрвальд [111] установили различный характер влияния окисных пленок на спекаемость медных и железных по-

рошков в зависимости от толщины этих пленок. Последние были получены при нагреве; их толщина определена по цветам побежалости. Из подготовленного таким образом порошка прессовали малые разрывные образцы по методу Эйлендера и Швальбе [112]. После спекания в вакууме и в водороде определяли механические свойства, служившие критерием степени спекания. Как показывает рис. 50, максимум прочности был получен при толщине окисной пленки 400—600 Å; более толстые пленки окислов затрудняют спекание. Такое явление несомненно связано с тем, что окисленные поверхности после восстановления водородом (при спекании) становятся губчатыми и высокоактивными. При вакуумном спекании окислы, по-видимому, растворяются в металле, причем поверхность и в этом случае остается разрыхленной. Отрицательное влияние толстых окисных пленок, по мнению Клазинга и Зауэрвальда, вызвано тем, что процесс разрыхления заходит слишком далеко (это наблюдается и при выделении больших количеств водяных паров).

Аналогичные эксперименты Вимера и Ханебуса [113] также подтверждают улучшение спекаемости окисленных порошков. Ими описана предварительная обработка порошков окисляющими солями и кислотами.

Полностью отсутствуют количественные исследования тормозящего влияния невосстанавливающихся окисных пленок. Это, вероятно, объясняется особой трудностью изготовления первичных металлических порошков, свободных от кислорода.

Среди различных ускоряющих и тормозящих факторов большую роль играют газы, так как в большинстве случаев металлические порошки спекают в атмосфере инертных или восстанавливающих газов. Но даже при вакуумном спекании в процессе участвуют газы, выделяющиеся из металла и частично заключенные в замкнутых порах. При производстве пористых деталей

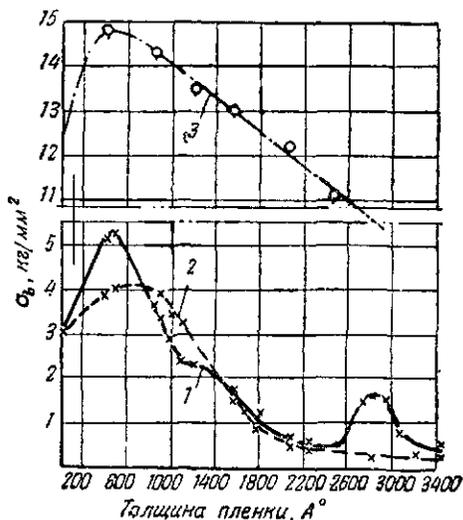


Рис. 50. Влияние поверхностной пленки на свойства тел, спеченных при 600° в течение 30 мин. (Клазинг и Зауэрвальд):

1 — грубый порошок; спекание в вакууме; 2 — то же, в токе водорода; 3 — тонкий порошок, спекание в водороде

нередко до прессования добавляют специальные газовыделяющие вещества.

Газы могут по-разному влиять на процесс спекания: химически воздействуя на поверхность порошка или спеченного тела, или физически — своим давлением (инертные газы). Иордан и Дувец [38, 39] нашли, например, что медь лучше спекается в водороде, чем в вакууме. Это, по-видимому, объясняется восстановлением окисных пленок и устранением тормозящих влияний. Гетцель же [114] нашел, что медь, спеченная в водороде, обладает худшими механическими свойствами, чем спеченная в вакууме. В этом случае восстановление окислов водородом сыграло второстепенную роль, а более существенным оказался физический эффект гидростатического давления.

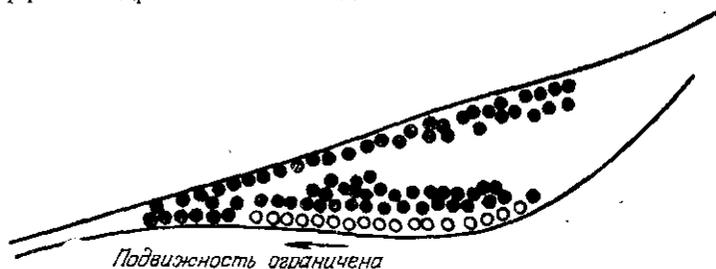


Рис. 51. Предположительное влияние адсорбции на поверхностную диффузию (Зауэрвальд):

● — адсорбированный газ; ○ — высокоподвижные поверхностные атомы

Согласно Зауэрвальду [8], адсорбированная газовая пленка оказывает большое влияние на процессы поверхностной диффузии, так как в этом случае наиболее подвижные атомы сдвигаются как бы во второй (внутренний) слой, резко снижая свою подвижность (рис. 51).

Лорен и Эйде [110] также выявили существенное влияние атмосферы спекания на свойства спеченных изделий. Часть пор в определенный момент закрывается, т. е. изолируется от поверхности, и их дальнейшее сжатие зависит от способности газа диффундировать через металл. При очень низкой скорости диффузии (например, аргона) возможно значительное повышение давления газа в порах и соответственно большое сопротивление уплотнению. Так медные образцы, спеченные в аргоне, имеют меньшую плотность, чем спеченные в водороде (рис. 52). Для надежности таких опытов, конечно, необходимо, чтобы порошок, спекаемый в атмосфере благородных газов, был полностью свободен от внутренних и наружных окислов. В области температуры A_3 превращения железа наблюдается особенно интенсивное выделение газов. О выделении газов из металлических порошков см. также [115].

Хауснер и Пинто [30] установили, что брикеты из порошка бериллия после трехчасового спекания в высоком вакууме гораздо плотнее, чем после спекания в аргоне.

Маккензи и Шутлворс [44] теоретически исследовали физическое влияние инертных газов на процесс спекания. Давление газов в порах по-разному зависит от ряда факторов, таких как начальное давление, скорость изменения величины и формы пор, растворимость газов в металле и их диффузионная способность. Они рассмотрели случаи большой и очень малой растворимости и скорости диффузии газов в металле. В первом случае можно считать, что давление газов в замкнутых порах остается практически постоянным и не зависит от изменения размера и формы пор в процессе спекания, перепад давлений (внутреннего и внешнего) остается также постоянным. Расчеты показывают, что уже при небольшом перепаде давлений, в несколько атмосфер, значительно снижается длительность спекания, необходимая для достижения заданной плотности. Кроме того, в каждой области давлений имеются критические значения начальной плотности и величины пор.

Если исходная пористость брикетов выше этой критической величины, при спекании происходит усадка; в противном случае брикет расширяется. Это относится к твердым аморфным телам, не имеющим выраженного предела текучести. Однако принимают, что и пластичные материалы подчиняются такой же закономерности.

Если поры заполнены инертным газом, обладающим очень малой растворимостью и скоростью диффузии, Маккензи и Шутлворс исходят из других соображений. В данном случае в каждой замкнутой поре должно сохраняться постоянное количество газа; в процессе усадки давление этого газа будет постепенно повышаться и все более препятствовать уплотнению. И, наконец, наступит некое равновесие между давлением газа и «силами» спекания, обусловленными поверхностным натяжением, и образуется «равновесная» пористость (плотность), которая сильно зависит от давления газа; Маккензи и Шутлворс подсчитали эти величины для различных давлений (в данном случае — для различных параметров, определяющих давление газа). По

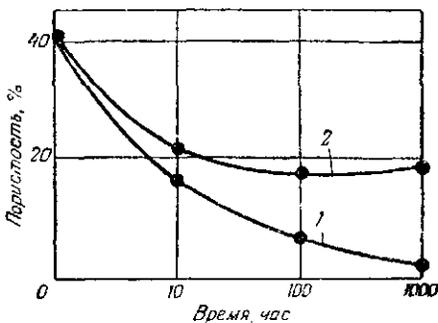


Рис. 52. Пористость меди, спекенной при 1000° в водороде (1) и аргоне (2) (Лорен и Эйде)

мере развития процесса спекания плотность асимптотически приближается к значениям этих «равновесных» величин, независимо от исходной плотности брикета. Экспериментальная проверка этих теоретических положений, например положения о том, что уже незначительное давление газа существенно влияет на процесс спекания, одновременно явилась бы оценкой правильности теории пластического течения Маккензи и Шутлворса.

Объем пор прессованных брикетов сильно уменьшен по сравнению с непрессованными порошками, так что давление включенных газов в прессованных брикетах может и до спекания быть повышенным (см. исследование Вильямса [116]). Согласно Шеллеру и Вульффу [21], совместное влияние на поры поверхностного натяжения и повышенного давления газов может вызвать в одном направлении усадку, а в другом — расширение брикетов при спекании.

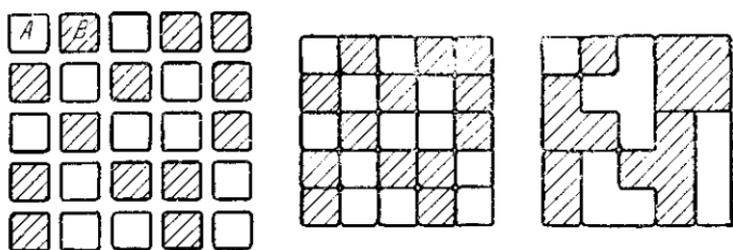
Уорен и Либш [117] сообщают о влиянии выделяющихся газов на процесс спекания и свойства спеченных изделий. Эти исследования, относящиеся к производству высокоплотных порошковых изделий и изделий с заданной пористостью, представляют главным образом практический интерес, в связи с чем они рассматриваются в гл. VIII.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

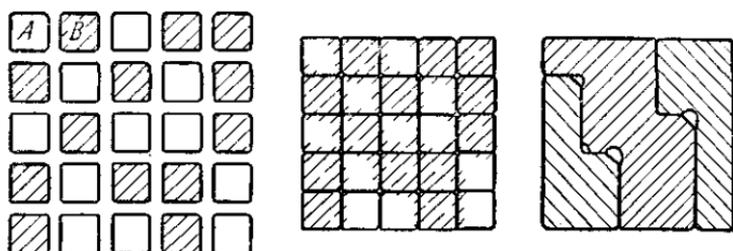
Феноменологически спекание многокомпонентных систем сильно отличается от спекания вещества, состоящего из одного компонента. В первом случае можно достичь высокой плотности, близкой к теоретической, часто уже при относительно коротких выдержках. Это относится прежде всего к спеканию с участием жидкой фазы.

Кинетика таких процессов может быть совсем другой, так как при появлении жидкой фазы речь идет уже не столько о реакции в твердом состоянии, сколько о применении законов скорости растворения и кристаллизации из растворов, законов поведения жидкости в капиллярах и т. п. Но и при отсутствии жидкой фазы спекания многокомпонентных систем отличается особенностями, которые описываются в некоторых из нижеприводимых работ.

Вопросы спекания многокомпонентных систем теоретически разработаны еще меньше, чем систем из одного компонента. Ранние представления о процессе спекания в многокомпонентных системах собраны в работах Киффера [118] и Киффера и Хотопы [118a]. Упрощенное и схематическое представление о характере структур, возникающих при спекании, дают рис. 53 и 54. Рис. 53, а иллюстрирует процесс спекания при полной взаимной нерастворимости компонентов, в связи с чем конечная структура со-

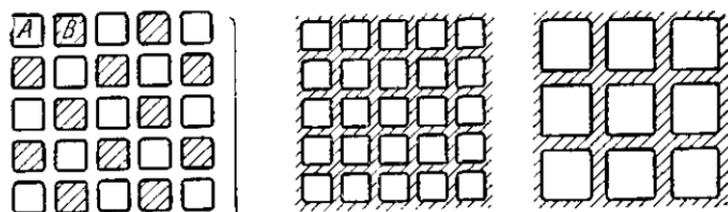


a

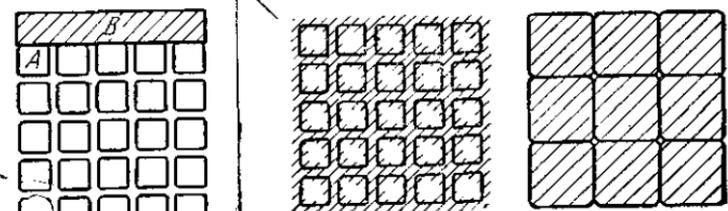


b

Рис. 53. Схемы образования гетерогенной (*a*) и гомогенной (*b*) структур при спекании без жидкой фазы (Киффер и Шварцкопф)



a



b

Рис. 54. Схема спекания с участием жидкой фазы (Киффер и Шварцкопф):

a — образование гетерогенной структуры; *b* — образование гомогенной структуры

стоит из двух фаз. Рис. 53, б показывает процесс образования однофазной структуры из двух взаимно растворимых фаз A и B . В обоих случаях жидкая составляющая отсутствует. На рис. 54, а, б представлены случаи появления жидкой фазы и образования так называемого «объемного припайвания» при спекании. Ввести компонент B возможно также методом пропитки (рис. 54, б).

При резко ограниченной растворимости компонентов конечная структура будет двухфазной (рис. 54, а); при большой растворимости — однофазной (рис. 54, б). В последнем случае жидкая фаза присутствует только до определенной стадии спекания, пока не растворится в основном компоненте. Но и в этом случае влияние жидкой фазы на усадку, т. е. на уплотнение, очень велико.

Каждый такой случай можно проиллюстрировать практическими примерами из области порошковой металлургии и, особенно, производства твердых сплавов (см. [118 б]).

Во всех случаях процессы порошковой металлургии протекают в соответствии с фазовыми диаграммами [118 д]. Все такие процессы направлены к состоянию равновесия, которое, однако, не достигается. Это положение особенно важно для высокотемпературных многокомпонентных материалов, применяемых в готовом виде в неравновесном состоянии. В этом случае при достаточно больших скоростях реакций (многие керметы, материалы с поверхностной защитой) могут произойти дополнительные нежелательные изменения.

Если в многокомпонентных системах возможны диффузионные процессы (например, в смесях порошков чистых компонентов, при пропитке пористых тел, при нанесении покрытий из газовой фазы), то в конечном счете при достаточной длительности процесса могут образоваться любые фазы, соответствующие диаграмме состояния.

При появлении интерметаллических соединений по диаграмме состояния образуются интерметаллиды, область существования которых разделена промежуточными фазами. При известных условиях надо считаться с возможностью образования этих промежуточных фаз. Как указали Стейнлиц и другие, образование таких интерметаллидов имеет значение для многих твердых сплавов с металлической связкой.

Одна из особенностей порошковой металлургии — производство таких металлических сплавов, которые нельзя получить плавлением из-за слишком малой растворимости соответствующих компонентов в жидком виде. Образование таких «псевдосплавов» основано, по Зауэрвальду [8], на том, что сцепление между частицами, имеющее особую природу и не зависящее от химического сродства компонентов, возникает также и между

металлами, взаимно нерастворимыми. Считают, таким образом, что образование псевдосплавов основано в первую очередь на способности к сцеплению различных компонентов. Но это не может быть единственным фактором. В ряде случаев каждый отдельный компонент образует свой «каркас» или же он образуется (при смешивании) только главным компонентом. Необходимо специально рассмотреть вопрос, в какой мере образование таких «каркасов» отражается на механических свойствах, в частности тогда, когда между обоими компонентами проявляются лишь незначительные силы сцепления.

Спекание без появления жидкой фазы

В бинарных смесях, в которых отсутствует взаимная растворимость и лишь один из компонентов принимает непосредственное участие в спекании (например, медь-графит), проявляется тормозящее влияние присадки, основанное на изолирующем действии неспекающейся прослойки, и, конечно, зависит от количества и дисперсности присадки и величины частиц основного компонента [118 в]. Даже при спекании порошков чугуна графит существенно замедляет процесс и может привести к разуплотнению [118 с]. Хотя здесь нельзя говорить о взаимной нерастворимости, однако практически в спекании принимает участие лишь одна фаза — железо.

При обоюдной растворимости составляющих весьма значительную роль играет взаимная объемная диффузия [118 в, 57]. Время, требующееся для гомогенизации, зависит в первую очередь от соотношения скоростей взаимной диффузии компонентов, которые могут быть весьма различными.

Шрейнер и Мариачер [118 г] учитывают также влияние поверхностной диффузии и диффузии по границам зерен, так как, например, скорость диффузии Ag^{110} в медных брикетах оказалась существенно выше, чем в компактной меди¹. С увеличением плотности этот фактор ослабевает.

По Херрингу, необходимо, однако, учитывать, что при различии коэффициентов диффузии компонентов возникающее осмотическое давление (как в жидких растворах) может оказаться выше предела текучести, что может привести к пластическому течению материала.

По Бальшину усадка смесей порошков часто не достигает величины, соответствующей суммарной усадке исходных компонентов. Это объясняется тем, что подвижность атомов в твердых растворах и интерметаллических соединениях меньше,

¹ Нужно помнить, что объемная диффузия в порошках может быть выше потому, что частицы порошка имеют, как правило, более искаженную решетку, чем компактные металлы.

чем в чистых металлах. Кроме того, процесс усадки компонентов в многокомпонентных системах имеет большое значение, особенно если смесь недостаточно тщательно перемешана вследствие многообразия комбинаций взаимных контактов (металл *A* и металл *B*; металл *A* и металл *A*; металл *B* и металл *B*; твердый раствор и твердый раствор; твердый раствор и металл *A*; твердый раствор и металл *B**), когда возможны разнообразные местные условия — различная подвижность атомов и различная усадка, — трудно поддающиеся учету (см. ниже о явлениях, связанных с различием частных коэффициентов диффузии). Бальшин приводит, кроме того, и другие факторы, определяющие ход процесса спекания смесей взаимнорастворимых компонентов, не образующих при спекании жидкой фазы. Это большей частью влияния, известные из спекания однокомпонентных систем.

При известных упрощениях [57] можно подсчитать, что для гомогенизации смеси никель-железо при величине частиц 0,1 мм требуется при 1200° более 24 час. (практически применяют значительное более короткое выдержки). Так как размеры исходной контактной поверхности и ее изменение в процессе спекания во времени трудно воспроизводимы, расчеты этого рода весьма приближены. Образующиеся интерметаллические фазы иногда, по Зейцу, лучше спекаются, чем чистые исходные компоненты; однако подобные влияния очень трудно учесть.

Мей [89] отмечает, что в бинарных системах возможна не только усадка, но и рост (отрицательная усадка), если компоненты диффундируют друг в друга с различной скоростью. Вначале каждый компонент можно рассматривать как отдельный «каркас». Если один из компонентов получает от другого (за счет диффузии) больше материала в единицу времени, чем сам отдает, то его «каркас» как бы расширяется. Это увеличение объема можно рассчитать, если точно известно соотношение скоростей диффузии. Мей исследовал эти явления на смесях порошков железо-никель, медь-цинк, железо-цинк и железо-углерод. Процесс роста показан схематически на рис. 55. Аналогичные явления роста описаны Батлером и Хоаром [89 а] для порошков медь-никель. См. также работу [124].

Кучинский [119] проводил эксперименты на искусственной модели, спекая медный шарик на никелевой пластинке и никелевый шарик на медной (рис. 56). Наряду с полностью асимметричным свариванием, в материале возникают сравнительно большие пустоты, появление которых, аналогично процессам роста, можно отнести за счет различия коэффициентов диффузии каждого из металлов в другой (пустоты, кроме того, зави-

* Кроме того, надо учитывать наличие твердых растворов различных концентраций. *Прим. ред.*

сят и от концентрации). Подобные явления были детально исследованы Зейцем и Коттианом [120] на основе теории диффузии (см. также [121]).

Александр [122] спекал пучки тонких проволочек различных пар металлов: серебро-медь, медь-никель, серебро-золото, медь-железо, медь-цинк, серебро-никель, медь-вольфрам, серебро-цинк и золото-никель и изучал геометрические изменения, вызываемые процессом спекания (диффузии). Однородные связи, образующиеся между одинаковыми металлами, здесь не обнаружены; образуется асимметричная контактная зона. Скорость ее роста для двух различных металлов, по Александру, близка к той, которая получается, если соединяют металлы с резко различными коэффициентами диффузии.



Рис. 55. Расширение («рост») брикетов при спекании систем из компонентов с различной скоростью диффузии (Мей): *a* — после прессования; *b* — после диффузии

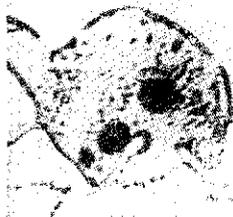


Рис. 56. Модельные исследования спекания различных компонентов (Кучинский):

Слева — частица меди на пластинке никеля; спекание 24 часа при 850° в водороде; справа — частица никеля на пластинке меди; спекание 48 час. при 1020° в водороде; темные места — образовавшиеся поры

Наблюдавшиеся Киркендаллем, Кучинским, Зейцем, Александром и другими образования пустот и асимметричное приваривание на спаренных (различных) металлах в компактном состоянии имеют, по-видимому, ту же природу, что и увеличение объема при спекании порошковых брикетов. Эти явления исследовал Барнес [122 a]. В согласии с другими исследователями, Барнес для объяснения образования пустот и пор привлек теорию «коагуляции» странствующих дырок. Пористость образовывалась на тех местах, где металл в наибольшей степени обеднялся быстро диффундирующим элементом.

Кроме собственно диффузии, к явлениям роста могут при-

вести и другие причины, в частности, образование интерметаллических фаз и взаимодействие с окружающей средой.

Дувец [123] исследовал процесс гомогенизации брикетов из смеси порошков никель-медь-цинк и медь-олово, применив рентгенографический и дилатометрический методы (при постоянной скорости нагрева). Появление жидкой фазы исключалось.

Нужно различать два типа образующихся сплавов: а) когда металлы дают неограниченный ряд твердых растворов и

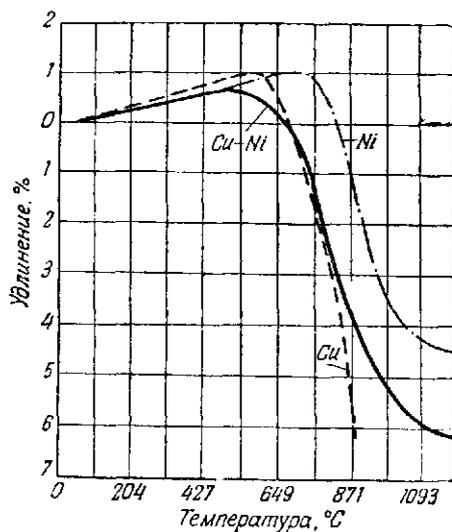


Рис. 57. Дилатометрические кривые спекания меди, никеля и их смесей (Дувец).

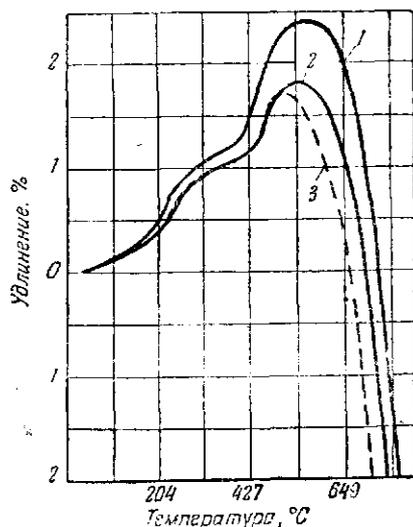


Рис. 58. Дилатометрические кривые спекания брикетов медь-олово, полученных при различных давлениях прессования 5,6 (1), 4,2 (2) и 2,8 т/см² (3) (Дувец)

б) когда компоненты обладают ограниченной растворимостью и возникают интерметаллические фазы (медь-цинк).

Происходящее параллельно со спеканием термическое расширение брикетов медь-никель здесь протекало подобно расширению чистых металлов. На рис. 57 показаны дилатометрические кривые чистых меди и никеля и их смеси. Брикеты из смесей медь-цинк и медь-олово обнаруживают отклонения от обычного хода расширения, что связано с образованием в процессе спекания (диффузии) интерметаллических фаз (рис. 58). Это явление почти не зависит от применявшегося давления прессования; возникающие при спекании интерметаллические фазы можно обнаружить рентгенографически, так же как начало и окончание их образования. Удалось показать, что аномалии в

ходе расширения непосредственно связаны с образованием этих интерметаллических фаз.

Такие же результаты получили Рауб и Плате [124]. Перегибы на кривой удлинения, которые могут быть весьма значительны, зависят от природы реагирующих металлов и состава смеси порошков. Рассмотрено семь различных случаев, в том числе расплавление одного из компонентов до начала реакции, разложение состава брикетов и др. Установлено, что температура реакции практически не зависит от давления прессования и от способа изготовления металллических порошков. Авторами предложен метод получения компактных сплавов из смесей металллических порошков, разлагающихся при спекании. Брикетты сначала спекают при температуре выше температуры реакции; получаемый легированный порошок повторно прессуют и спекают так, что образуется гомогенный компактный сплав.

Дилатометрически были исследованы смеси порошков 147 бинарных систем — металлов железной группы, тугоплавких металлов IV и VI групп, а также меди и марганца с другими металлами. Обнаружены промежуточные фазы в многочисленных до сих пор не исследованных системах. Результаты исследования сведены в четыре таблицы, выборочные данные из которых приведены нами в табл. 15.

□ ■

Таблица 15

Способность металлов IV группы к взаимодействию с некоторыми другими металлами (на основе исследования спекания порошковых смесей. Рауб и Плате)¹

Металлы	Порядковый номер	Температура плавления	Наличие промежуточных фаз и температура начала реакции, °С		
			с титаном	с цирконием	с торием
Бериллий	4	1282	800; н. св.	685; н. св.	705; н. св.
Магний	12	650	680; » »	568; да	500; да
Алюминий	13	658	583; » »	532; »	577; »
Цинк	30	419	360; » »	354; н. св.	307; н. св.
Германий	32	958	— » »	— » »	890; » »
Кадмий	48	321	— » »	— » »	212; » »
Индий	49	156	— » »	569; » »	300; » »
Олово	50	232	476; н. св.	540; да	465; » »
Сурьма	51	630	507; » »	445; н. св.	465; » »
Таллий	81	302	— « »	(660); « »	510; » »
Свинец	82	327	— « »	— » »	400; » »
Висмут	83	271	528; н. св.	410; н. св.	420; » »

¹ Сведения о наличии промежуточных фаз приведены по литературным данным; н. св. — отсутствие сведений.

Рауб и Плате установили, например, что бор, бериллий, цинк, олово, сурьма и висмут реагируют с металлами IV группы частично уже при низких температурах с образованием промежуточных соединений. Большая склонность к образованию таких соединений обнаружена также в системах кадмий—торий и свинец—торий.

При спекании порошков чугуна можно наблюдать значительный рост по крайней мере до 1050° [118 ж]. Считали, что здесь играет роль окисление кремния кислородом, содержащимся в водороде. Если спекание проводили не в водороде (упаковка в графитовую засыпку), возникли новые осложнения, так как состав газовой фазы в присутствии графита сильно изменяется с температурой (образуются CO и CO₂). В зависимости от температуры происходит либо окисление, либо восстановление, что затрудняет или облегчает процесс спекания. Этим, в частности, объясняется аномалия (разрывы) хода кривой температура—электропроводность для брикетов из порошка чугуна. Предварительное обезуглероживание порошка (30—60 мин. нагрева на воздухе при 500 — 700°) полностью устраняет эти аномалии.

Другие исследования различных бинарных систем, а также технически важные процессы диффузии углерода в спеченную сталь приведены в гл. VIII и IX.

Давиль исследовал усадку неэластичных металлических материалов, в частности твердых сплавов [125]. Исследование спекания и усадки таких систем имеет большое значение, так как до сих пор здесь нет единства мнений.

Порошки из неэластичных материалов в отличие от пластичных могут быть спрессованы лишь до относительной плотности 40—70%; уплотнение при спекании в этом случае проходит с большой усадкой. Установлено, что усадка порошков вольфрама, карбида вольфрама, карбида бора и окиси алюминия зависит не только от температуры спекания (относительной температуры) и размера частиц, но и от способности этих материалов к деформации (как это ранее отметил Давиль [126]). Присадки могут оказать значительное ускоряющее действие, которое как в случае малых количеств присадок легкоплавких металлов, так и при присадках, не дающих жидкой фазы, не может быть объяснено процессами диффузии. Скаупи рассматривает усиление усадки вольфрамокобальтовых твердых сплавов как результат перекристаллизации карбида вольфрама и повторного его выделения; Давиль применяет для процесса, протекающего без жидкой фазы, термин «усадка скольжения» (Gleitschwindung). Вассерман ([125], дискуссия) предпочитает термин «усадка течения» (Fleißschwindung).

«Усадка скольжения» возникает, например, при спекании

размолотой смеси карбида вольфрама и кобальта ниже эвтектической температуры. При размоле частицы карбида вольфрама обволакиваются весьма тонкой пленкой кобальта; при нагреве эта подвижная пленка под действием поверхностного натяжения стремится к уменьшению поверхности. При достаточно

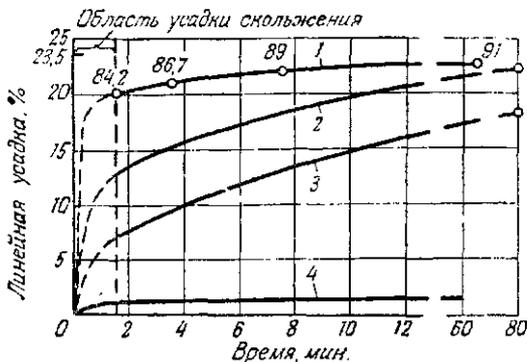


Рис. 59. Усадка и твердость (по R_d , см. цифры на диаграмме) ВК-твердых сплавов в зависимости от температуры; линейная усадка в 23,5% отвечает 8% остаточной пористости (Давиль):
 1 — сплав ВК6, температура нагрева 1400°; 2 — то же, 1250°; 3 — то же 1150°; 4 — чистый карбид вольфрама, нагрев 1400°

прочном сцеплении с карбидом эта пленка будет стягивать частицы карбида вольфрама так, что «усадка скольжения», связанная со смещением частиц или групп частиц внутри брикета, сдвигает их в пустоты, которые либо заранее имеют достаточные размеры, либо равномерно деформируются в нужной степени. Процесс «усадки скольжения» связан, таким образом, с взаимодействием пластичного и непластичного вещества. Это — очень быстро протекающий процесс (см. данные табл. 16). Рис. 59 иллюстрирует такой процесс в системе карбид — кобальт. Сейчас еще не ясно, в какой мере процесс «усадки скольжения» можно рассматривать как новое явление, объясняющее на каких-то общих основаниях исключительно быстрое уплотнение тонких пластичных порошков в процессе спекания.

Спекание в присутствии жидкой фазы

Хорошее качественное описание процессов спекания с жидкой фазой даст Бальшин [118 в]. Даже при незначительном растворении твердого компонента в жидкой фазе происходит постоянный обмен атомов, причем более подвижные атомы на реб-

Таблица 16

Усадка при спекании различных порошков и их смесей (нагрев в водороде 2 часа) (Давиль)

Порошок ¹	Размер частиц мк	Температура спекания °С	Относительная температура ²	Линейная усадка %	Пористость %
Железо	1,5	1000	0,7	24	11
Железо	20—40	{ 1000	0,7	—	48
		{ 1400	0,93	—	10
Железо	20—40	1000	0,7	—	28
и 10% TiO ₂	1				
Вольфрам	0,5	1500	0,49	24	12
Вольфрам	2—6	1500	0,49	6	40
Карбид вольфрама	1	1500	0,66	6,6	49,9
То же	1	2000	0,82	9,2	29,5
Карбид вольфрама +5% ко- бальта	1	1500	0,66	22	2
Карбид бора	1	2000	0,82	5	42
Карбид бора ³	1	1700	0,71	—	5
Оксид алюминия	1	{ 1500	0,76	5	48
		{ 1800	0,90	12	20

¹ Образцы были спрессованы под давлением 300 кг/см².² По отношению к температуре плавления (в градусах абсолютной шкалы).³ Образец спрессован под давлением 200 кг/см².

рах и в углах растворяются и снова выделяются на контактных участках. В связи с этим крупные зерна растут за счет мелких, постоянно увеличиваясь в размерах. Высокая степень уплотнения в данном случае объясняется гораздо большим числом подвижных атомов при наличии жидкой фазы, чем при спекании однокомпонентных систем. Кроме того, большая подвижность жидкости легко позволяет ей заполнять даже трудноустраиваемые поры и капилляры. При значительной «эффективной пористости» усадка твердых компонентов велика (под «эффективной пористостью» понимают суммарный объем жидкой фазы и незаполненных пор). Так, усадка сплава с исходной пористостью в 30 и 20% жидкой фазы так же высока, как и сплава с 50% исходной пористости (чем выше пористость, тем больше усадка, см. стр. 158). Этот вывод Бальшина заслуживает внимания. Основываясь на конечных свойствах таких систем, Бальшин принимает, что даже при сравнительно высоком содержании вспомогательного металла непосредственный контакт между частицами основного компонента имеет существенное значение.

Замечательный вклад в теорию процесса спекания с жидкой

фазой внес Ленель [127]. Его исследования основаны прежде всего на работе Прайса, Смителса и Вильямса [128]. Условия так называемого «полного сплавления», по Ленелю («Heavy alloy mechanism»), отвечают сохранению жидкой фазы в течение всего периода спекания, причем твердая составляющая должна иметь некоторую растворимость в жидкой фазе. При этом образуются характерные микроструктуры, состоящие из правильно деформированных зерен «твердой» (нерасплавлявшейся) фазы, расположенных в «маточной» (находившейся в жидком состоянии) фазе. При спекании частицы «твердой» фазы часто сильно растут; одновременно с их ростом идет быстрое уплотнение всего порошкового агломерата (брикета) до весьма высокой плотности, как это описано уже Бальшиным. Согласно Смиуту [75], при этом образуются частицы круглой формы, если поверхностное натяжение на границе раздела между различными кристаллографическими плоскостями кристаллов и жидкой фазой примерно такое же, как в общем случае у металлов, кристаллизующихся в кубической системе. Если это поверхностное натяжение различно в разных кристаллографических плоскостях, образуются частицы призматической формы (см. стр. 148).

Ленель пытался уточнить известные чисто эмпирические положения о спекании с жидкой фазой. Были проведены опыты спекания при 1120 и 1200° смесей различных (по происхождению) порошков железа (до 7,5; 7,5—15; 15—30; 30—60 мк и более 60 мк) неодинакового фракционного состава.

Исследованы уплотнение и изменение микроструктуры прессованных образцов в зависимости от длительности спекания. Смесей состояли из 80% железа и 20% меди. Химический анализ не проводили: считали, что порошки очень чистые. Часть шихты предварительно отжигали, часть окисляли с последующим восстановлением. После смешивания и прессования цилиндрические образцы нагревали в атмосфере водорода. Изменение плотности в процессе нагрева оценивалось особым параметром уплотнения¹:

$$k = \frac{\gamma_{\text{сп}} - \gamma_{\text{н}}}{\gamma_{\text{к}} - \gamma_{\text{н}}} \cdot 100, \quad (12)$$

где $\gamma_{\text{сп}}$ — плотность спеченного образца;

¹ См. также Иордан и Дувец (38) и стр. 133. Нетрудно убедиться, что «параметр уплотнения» Ленеля представляет собой относительное изменение пористости:

$$\frac{P_{\text{н}} - P_{\text{сп}}}{P_{\text{н}}} = \frac{\Delta P}{P_{\text{н}}}$$

Такой параметр в несколько иной форме, а именно: отношение объема пор после спекания к объему пор до спекания был впервые предложен советским ученым В. А. Ивенсеном. См. стр. 158 и библиографию. *Прим. ред.*

γ_n — исходная плотность компактного материала;
 γ_k — теоретическая плотность.

Таким образом, параметр уплотнения k может изменяться от нуля до 100% при достижении теоретической плотности. Этот параметр позволяет сравнивать результаты уплотнения брикетов различной исходной плотности (рис. 60), которая колебалась в зависимости от давления прессованием в пределах 4,5—5,7 г/см³; тем не менее, параметр уплотнения оставался примерно постоянным. Более значительные отклонения наблюдались при длительном спекании.

Дальнейшие исследования Ленеля показали, что зависимость параметра уплотнения от времени часто можно представить в виде прямой линии, если принять полулогарифмическую координатную сетку (рис. 61). Такие прямые получаются всегда, когда микроструктура указывает на действие механизма «heavy alloy»¹. Однако для наиболее тонкой фракции электролитического железа наблюдалось исключение (рис. 62, а—г). Через 20 мин. после начала спекания появляются характерные сферические частицы железа. С увеличением длительности спекания эта структура становится все отчетливее, одновременно сильно увеличиваются размеры кристаллитов железа. Ленель определил также зависимость размера частиц от длительности спекания (в полулогарифмических координатах). Оказалось, что сферические частицы железа фракции менее 7,5 мк растут быстрее всех.

Структура брикетов, изготовленных из порошка железа наиболее крупной фракции, не содержит таких круглых частиц. Не наблюдается также равномерного их обволакивания медью; частицы железа собираются, как показано на рис. 63, в виде крупных скоплений, увеличивающихся по мере спекания. Спекание при 1200° всегда приводит к прямолинейной зависимости между параметром уплотнения и логарифмом времени.

Образование и рост круглых частичек нерасплавляющейся фазы, по-видимому, тесно связаны с процессом уплотнения. Оба явления обусловлены одинаковыми силами, а именно: с одной стороны — влиянием поверхностного натяжения жидкой и твердой фаз в отношении газовой фазы (и пор), с другой — натяжением на поверхности раздела твердое тело — жидкость. Если

¹ Речь идет о таком процессе спекания многофазных систем, при котором жидкая фаза сохраняется в течение всего периода изотермической выдержки при спекании. Микроструктура охлажденного сплава состоит при этом из затвердевшего расплава — матрицы, в которой равномерно распределены частички нерасплавившейся твердой фазы. Эти частички имеют чаще всего форму кристаллитов с правильной огранкой, вплоть до сферической. Механизм подобного рода был впервые отчетливо обнаружен при спекании так называемых «тяжелых сплавов» (вольфрам-медь-никель и т. п.), в связи с чем и получил свое необычное название. *Прим. ред.*

бы рост круглых частичек железа зависел только от поверхностного натяжения на границе твердое тело — жидкая фаза, можно было бы ожидать, что скорость этого процесса по достижении определенного размера частиц не изменилась, если не

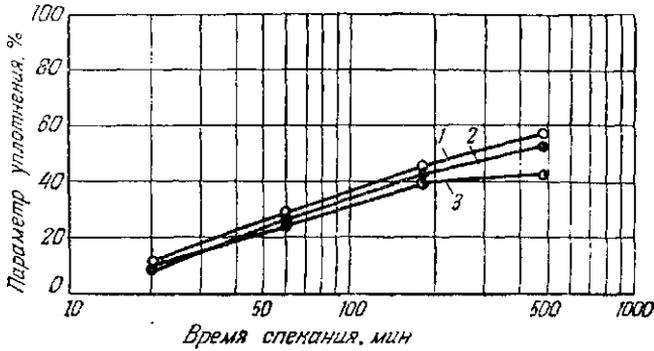


Рис. 60. Кинетика уплотнения брикетов из 80% карбонильного железа и 20% меди с исходной плотностью 4,5 (1), 5,2 (2) и 5,7 г/см³ (3). Спекание при 1120° (Ленель)

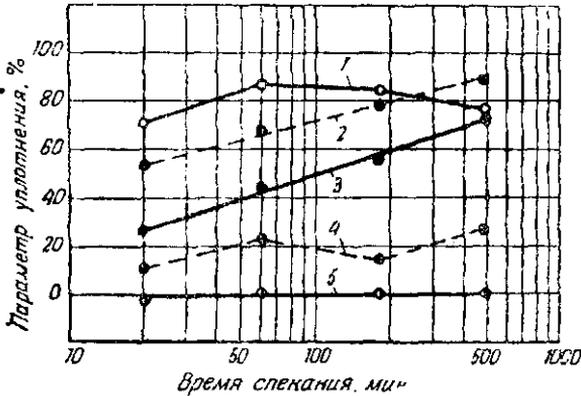


Рис. 61. Кинетика уплотнения брикетов из 80% карбонильного железа и 20% меди при различной исходной величине частиц железа: 1 — до 7,5 мк; 2 — 7,5 — 15; 3 — 15 — 30; 4 — 30 — 60; 5 — 40 — 90 мк

изменился исходный состав. Однако этого постоянства скорости нет, так как скорость роста зависит и от плотности брикетов (т. е. от числа и величины пор) в каждый данный момент.

В новых исследованиях процесса спекания с жидкой фазой Кеннон и Ленель [129] проследили увеличение плотности в за-

висности от времени при спекании следующих систем: железо — медь, медь — висмут, медь — олово, вольфрам — медь. В первых трех системах растворимость нерасплавленной фазы

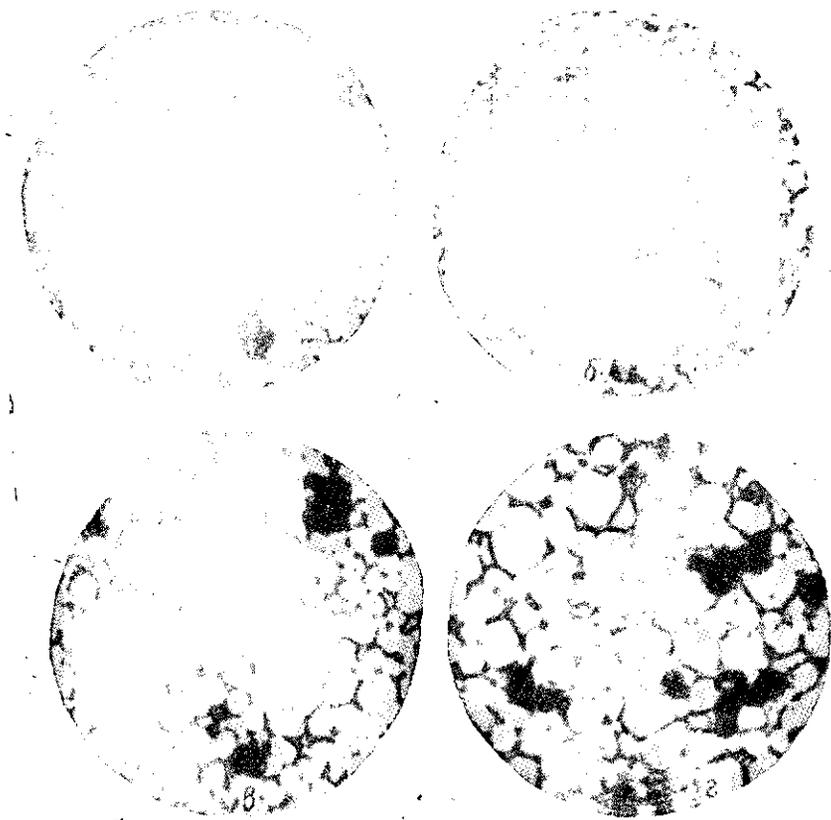


Рис. 62. Микроструктура брикетов из 80% карбонильного железа (размер частиц 7,5—15 мк) и 20% меди после спекания при 1120° в течение 20 мин. (а), 60 (б), 180 (в) и 480 мин. (г) (Ленель)

в жидкой в соответствии с механизмом «heavy alloy» относительно велика; в системе вольфрам — медь она очень незначительна. Тем не менее и в этой последней системе наблюдалось заметное уплотнение. Полученные результаты также объяснены напряжениями, существующими на поверхности и на границах фаз. Механизм уплотнения смесей, отличающихся слабой растворимостью твердого компонента в жидкости, объясняется подвижностью жидкой фазы, затекающей в поры и пустоты

твердой фазы. Установлено, что многие системы образуют в процессе спекания жесткий «каркас», который при определенных условиях препятствует уплотнению брикетов до компакт-



Рис. 63. Микроструктура брикетов из 80% карбонильного железа (40—90 мк) и 20% меди после спекания при 1120°, 8 час. (Ленель)

ного состояния. Образование такого каркаса должно зависеть от определенных соотношений поверхностного натяжения на границе твердое — твердое и твердое — жидкость.

Исследование хода и степени спекания

Было предложено много методов экспериментального определения степени спекания многокомпонентных систем. Кестер и Раффельзипер [130, 131] сообщают о магнитном исследовании процесса диффузии и спекания смесей никель-медь и никель-цинк (подробнее см. гл. V). Кривые изменения концентрации, полученные на основе магнитных измерений, дают ясную картину кинетики гомогенизации. Рассчитанные величины теплот активации процесса спекания близко совпадают с такими же величинами для процесса диффузии никеля в медь и цинка в никель.

При спекании смесей из ферромагнитных и неферромагнитных компонентов наблюдалась отчетливая зависимость коэрцитивной силы от длительности спекания. В качестве примера

Ритцау [96] упоминает об изменении коэрцитивной силы в системе кобальт — карбид вольфрама.

Кофлер [132] предложил новый метод исследования процесса спекания смесей порошков — наблюдение под микроскопом при повышенных температурах. Таким путем можно точно проследить, например, образование твердых растворов или интерметаллических фаз, реакции, приводящие к укрупнению зерен,

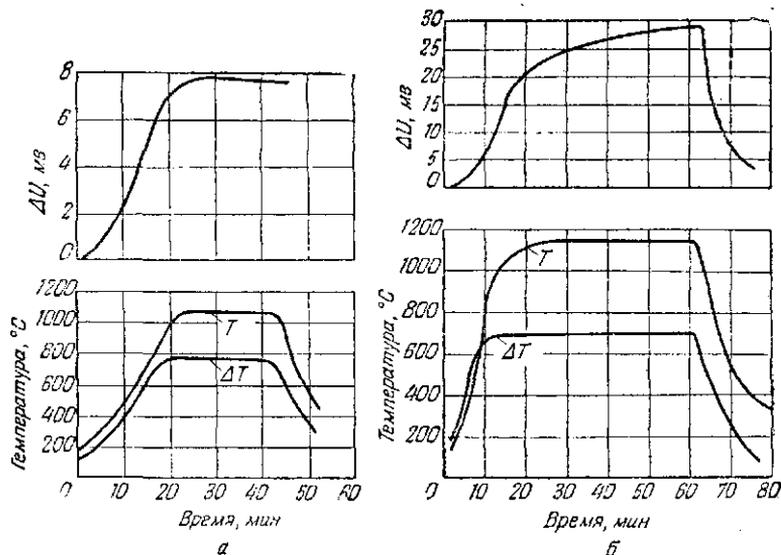


Рис. 64. Изменение т. э. д. с. ΔU в процессе спекания (в паре с молибденовой проволокой) смесей (Ритцау):

а — 50% порошка железа и 50% порошка меди; б — 50% порошка меди и 50% порошка никеля

образование жидких фаз. Высокотемпературные микроскопические исследования часто применяли в качестве вспомогательных в органической химии; применение этого метода в порошковой металлургии для исследования процессов спекания может оказаться полезным. Например, можно выяснить способность к образованию неограниченного ряда твердых растворов при непрерывном росте одного из компонентов в расплаве другого. Независимо от того, является ли конечная структура после спекания гетерогенной или гомогенной, этот метод позволяет проследить течение процесса.

При спекании многокомпонентных систем модуль упругости растет значительно сильнее, чем при спекании однокомпонентных систем (Бартельс [94]). Это — результат появления жидкой фазы и развития гомогенизации, т. е. образования легированного сплава.

Можно также проследить ход спекания порошковых смесей по изменению термоэлектродвижущей силы (Ритцау, см. стр. 163). В качестве примера на рис. 64 приведены соответствующие данные для систем: брикет железо-медь и молибденовая проволока и брикет медь-никель с такой же проволокой. В первом случае (очень слабая растворимость) термоэлектродвижущая сила почти не изменяется в процессе изотермической выдержки при определенной температуре (или определенной разнице температур), так как концентрация компонентов брикета практически не изменяется, в то время как структура существенно изменяется. Во втором случае (рис. 64) непрерывно даже при часовой выдержке растет т. э. д. с. указывает на незаконченность процесса.

ИТОГОВЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Несмотря на обширность литературы по теории порошковой металлургии и участие в опубликованных исследованиях многочисленных ученых, до сих пор нет вполне приемлемой теории

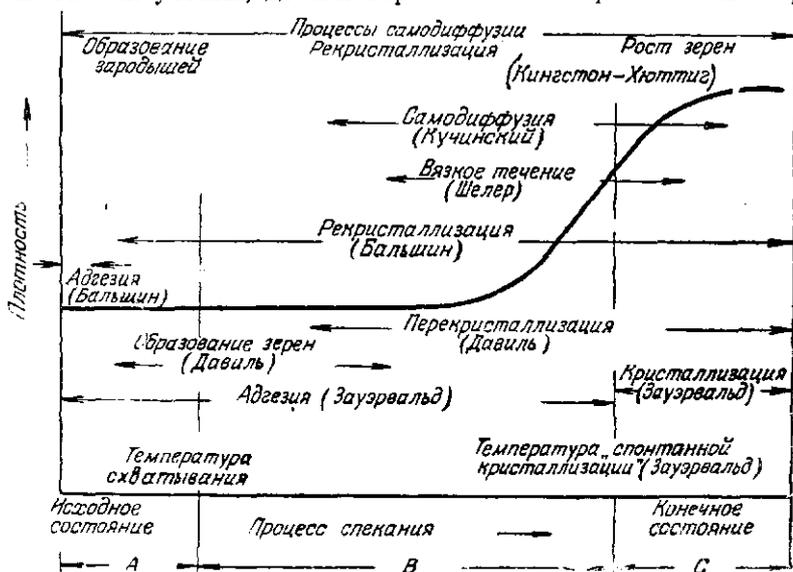


Рис. 65. Схема различных механизмов спекания по стадиям, представленная типичным ходом кривой уплотнения (Кингстон и Хюттиг)

спекания. Кингстон и Хюттиг [11] представили диаграмму, на которой представлены различные (но не все известные) теории. Кроме принципов переноса вещества, эта диаграмма включает также ряд процессов, относящихся к феноменологии спекания (рис. 65).

Нет необходимости здесь вновь возвращаться к представлениям отдельных авторов. В частности процессы, соответствующие «средней» части диаграммы, исследованы очень широко, в то время как процессы, относящиеся к начальной и конечной стадиям спекания, изучены сравнительно мало. Но даже и большое число исследований не внесло ясности в эту область. Различные точки зрения нашли свое выражение в обширной дискуссии [7], на которой выявились весьма серьезные разногласия. Нет недостатка в критике, которая оценивала бы и сопоставляла отдельные работы [133].

Многие теоретические исследования механизма переноса вещества при спекании проводились без экспериментальной проверки и при чрезмерных упрощениях. Весьма прискорбно эта «антипатия» к проведению тщательных, хорошо поставленных экспериментов. Бесспорно, что для понимания процессов, протекающих при спекании, недостаточно одних математических выкладок.

Ни одна из теорий не учитывает того, что скорость уплотнения очень быстро падает от начальных стадий спекания к последующим. Экспериментальные исследования Кучинского, Александера и Даусона, изучавших ползучесть тонких проволок золота при малых нагрузках, не были оценены должным образом, в то время как теоретические рассуждения Херрига рассматривались как весьма полезные.

Бесспорно, что в области теории спекания еще очень мало систематических исследований и достаточно однозначных экспериментальных результатов. Это прежде всего объясняется тонкостью и прецизионностью опытных установок и методов оценки и комплексным характером изучаемых процессов. Получаемые результаты (значения, величины) можно использовать, особенно для построения основных положений, лишь с большой осторожностью, так как в каждом случае возможны перекрывающиеся и вторичные влияния, которые необходимо учитывать. Трудно поэтому ожидать, что в ближайшее время будет создана исчерпывающая теория спекания. Следует остерегаться распространять без оговорок выводы, полученные при опытах на отдельных металлах, или для определенных стадий процесса спекания, или при наличии посторонних влияний (что чаще всего имеет место), на широкую область явлений и на этом основании создавать теорию спекания.

Тем не менее, в отношении отдельных моментов спекания можно высказать определенные положения. Так, непосредственный контакт частиц, который в числе прочих влечет за собой явления сцепления, местной деформации и т. п., является предпосылкой любого процесса спекания. В начальной стадии спекания должны происходить (без учета вторичных факторов)

процессы нарушения первичных местных контактов и поверхностная диффузия, имеющая особое значение. Поверхностная диффузия сохраняет свое влияние сравнительно долгое время; особое значение она имеет при низкотемпературном спекании и малых размерах частиц. В последующих стадиях влияние поверхностной диффузии падает и возрастает роль процессов, происходящих в объеме кристаллической решетки. О роли этого механизма можно сказать, что вопреки многим работам, посвященным механизму объемной диффузии, процессы течения не могут быть оставлены без внимания. Однако очевидно, что основательная дискуссия по этому вопросу (по крайней мере, в пункте: объемная диффузия или вязкое течение) привела к сближению точек зрения, так как оба процесса по меньшей мере атомистически очень сходны и математически друг с другом связаны. Труднее эту связь установить для пластического течения (см. стр. 154).

Заслуживает упоминания, что Шелер с сотрудниками принимает для вязкого течения перенос значительных областей решетки (см. стр. 146), как это постулируется и для пластического течения.

Процессы объемного переноса вещества целесообразнее разделить на явления, связанные с перемещением отдельных элементов решетки и с перемещением целых ее областей. При этом объемная диффузия и вязкое течение в его первоначальном смысле, с одной стороны, и пластическое течение и вязкое течение целых областей, с другой, друг другу противопоставляются. Дальнейшие исследования этого вопроса ожидаются с большим интересом.

О диффузии по границам зерен трудно сказать что-либо кроме того, что этот процесс должен не только зависеть от ориентировки, но и быть особенно чувствителен к искажениям. Механизм испарения — конденсации в целом должен играть малую роль; исключением может быть область относительно высоких температур при весьма малых размерах частиц.

Соотношение разных механизмов переноса материала на различных стадиях процесса спекания не будет выявлено и мы не выйдем за рамки качественных характеристик, пока не появятся хорошие методы для однозначной оценки каждого отдельного механизма.

О спекании многокомпонентных систем существуют различные, также в основном качественные, представления; и здесь кинетику спекания определяют не только процессы диффузии¹. Нет необходимой ясности и относительно результатов каждой

¹ Для спекания с жидкой фазой это само собой разумеется; однако и для процессов спекания без участия жидкой фазы это соображение заслуживает внимания.

стадии и каждого явления, характеризующих в целом процесс спекания.

Зауэрвальд выдвигает следующие важнейшие проблемы, которые требуют дальнейшего изучения:

- 1) какая степень спекания может быть достигнута за счет только поверхностной диффузии и чем эта степень обусловлена;
- 2) как влияет на процессы перемещения (переноса) материала пластическая деформация;
- 3) каково соотношение скоростей стабилизации структуры и спекания.

Надо сказать, что, наряду с исследованьем «идеальных» процессов спекания, включение в орбиту исследования всех вторичных влияний, ускоряющих или замедляющих процесс спекания, имеет большое значение. Эти вторичные влияния практически сильно изменяют ход процесса спекания. Полученные в последнее время новые данные в этой области (часто лишь качественные и описательные) все же заслуживают внимания.

Исследование процесса спекания — важнейший и наиболее интересный раздел теории порошковой металлургии. В этой области уже получено много теоретически и практически важных сведений. Многие разделы физической химии и металлофизики, непосредственно не связанные с порошковой металлургией, создают новые возможности для исследований. В ближайшее время это направление работ займет значительное место в области исследований твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sauerwald, F. — *Kolloid-Z.*, 1943, Bd 104, S. 144—60.
2. Hüttig, G. F. — *Kolloid-Z.*, 1941, Bd 97, S. 281—300; 1942, Bd 98, S. 6—33, 263—86.
3. Dawidl, W. — *Stahl und Eisen*, 1941, Bd 61, S. 909—19.
4. Бальшин, М. Ю. — *Вестн. Металлопром.*, 1936, т. 16, № 17, с. 87—120.
- 4a. Jones, W. D. *Principles of Powder Metallurgy*, London, 1937.
5. Hüttig, G. F. — *Arch. Metallkunde*, 1948, Bd 2, S. 93—99.
6. Hüttig, G. F., Kieffer, R. — *Angew. Chemie*, 1952, Bd 64, S. 41—54.
7. Shaler, A. J. — *J. Metals (Trans. AIME)*, 1949, v. 185, p. 796—813.
8. Sauerwald, F., In: Thilo, E. *Aktuelle Probleme der physikalischen Chemie*. Berlin, Akademie—Verlag, 1953.
9. Crone, H. G., McKee, J. H. *Monthly Bull. Brit. Coal. Utilis. Res. Assoc.*, 1950, v. 14, p. 329—40.
10. Hedvall, J. A. — *Arch. Metallkunde*, 1947, Bd I, S. 296—98.
11. Kingston, W. E., Hüttig, G. F. In: Kingston, W. E. *The Phys. of Powder Metallurgy*, chap. 1, p. 1.
12. Roberts, J. P. — *Metallurgia (Manchester)*, 1950, v. 42, p. 123—30.
13. Geach, G. A. In: *Progr. in Metal Phys.* 4, London, B. Chalmers, p. 174.
- 13a. Thümmeler, F. *Gemeinsame Grundlagen von Preßschweiß- und Sintervorgängen, Werkstoff und Schweißung*, Bd III. F. Erdmann—Jesnitzer.
14. Hüttig, G. F. — *Kolloid-Z.*, 1941, Bd 97, S. 281—300.
- 14a. Schubert-Birkenstaedt, M. — *Ztg. anorgan und allgem. Chem.*, 1954, Bd 276, S. 227—35.
15. Balarew, D. — *z. B. Kolloid-Beih.*, 1941, Bd 53, S. 377—84.

16. Sauerwald, F., Holub, L.—Z. Elektrochem., 1933, Bd 39, S. 750—52.
17. Френкель, Я.—Ж. эксперим. и теор. физ. 1945, т. 9, с. 392—98.
18. Smekal, A.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, p. 120—26.
19. Schwarzkopf, P.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, p. 74—87.
20. Shaler, A. J. Sc. D. thesis, Dept of Metallurgy, Mass. Inst. Techn., 1946, VI.
21. Shaler, A. J., Wulff, J.—Industr. and Engng Chem., 1948, v. 40, p. 838—42.
22. Dawidl, W.—Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1951, Bd 17, S. 91—96.
- 22a. Hofmann, W., Ruge, J.—Z. Metallkunde, 1952, Bd 5, S. 133—37.
23. Kayser, O., Knacke, O., Stranski, I. N.—Z. Elektrochem., 1953, Bd 57, S. 924—27.
24. Bowden, F. P., Tabor, D. Tagung über Oberflächenvorgänge. Chicago, Sept. 1952.
25. Gerlach, J., Knacke, O.—Ztg Metallkunde, 1954, Bd 45, S. 123—27.
26. May, M., Erdmann-Jesnitzer, F.—Freiberger Forschungsh., 1954, Bd 5, S. 59—79.
27. Dawson, M. H., Alexander, B. H. nach [11].
28. Лихтман, В. И.—Докл. АН СССР, 1950, т. 71, с. 323—25.
29. Hausner, H. H., Dedrick, J. H. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 20, p. 320.
30. Hausner, H. H., Pinto, N. P. A. S. M. Preprint 38, 1950.
31. Hausner, H. H., Zambrow, J. L.—J. Metals, 1952, v. 4, p. 1040.
32. Harris, L., Jeffries, D., Siegel, B. M.—J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 261.
33. Schwarz-Bergkampff, E. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Osterr. Chem.-Ztg, 1948, Bd 49, S. 177—78.
34. Hüttig, G. F.—Z. Elektrochem., 1950, Bd 54, S. 89—91.
35. Hüttig, G. F.—Metal Treatm. and Drop Forging, 1948, v. 15, p. 155—58.
36. Bernstorff, H.—Metal Treatm. and Drop Forging, 1948, v. 15, p. 85—89.
37. Duwez, P. A. S. M. 1950, 192, nach G. A. Geach [13].
38. Jordan, B., Duwez, P.—J. Metals (Trans. AIME), 1949, v. 185, p. 96—99.
39. Jordan, B., Duwez, P.—J. Metals (Trans. AIME), 1950, v. 188, p. 943—44.
40. См. [17] и 1945, т. 9, с. 385—91. Hedvall, J. A. Einführung in die Festkörperchemie. Braunschweig, 1952, S. 241.
41. Kuczynski, G. C.—J. Metals (Trans. AIME), 1949, v. 185, p. 169—78.
42. Cabrera, N.—J. Metals (Trans. AIME), 1950, v. 188, p. 667—68.
43. Федорченко, И. М.—Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1952, с. 560—71.
44. Mackenzie, J. K., Schuttleworth, R.—Proc. Phys. Soc. B, 1949, v. 62, p. 833—52.
45. Kuczynski, G. C.—J. Appl. Phys. 1950, v. 21, p. 632—635.
46. Kuczynski, G. C., Zavarine, J. N.—Mikroskopie, 1949, Bd 4, S. 193—201.
47. Dedrick, J. H., Gerds, A.—J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 1042—44.
48. Nabarro, F. R. Rept on a Conf. on Strength of Solids, Phys. Soc., London, 1948.
49. Kuczynski, G. C.—J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 1160—63.
50. Thümler, F. Sinterverhalten von Eisen, Diss. Dresden, 1953.
51. Birchenall, C. E., Mehl, R. F.—J. Metals (Trans. AIME), 1950, v. 188, p. 144—49.

52. Buffington, F. S., Bakalar, J. D., Cohen, M. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 6, p. 92.
53. Пинес, Б. Я.—Труды Харьк. Физ. Техн. Ин-та, 1946, т. 15.
- 53а. Гегузин, Я. Е., Марков, Л. О., Пинес, Б. Я.—Докл. АН СССР, 1952, т. 87, с. 577—80.
- 53б. Пинес, Б. Я.—Ж. техн. физ., 1946, т. 16, с. 737.
54. Laurent, P., Eudier, M.—Rev. Métallurgie, 1951, v. 48, p. 271—75.
- 54а. Zapf, G.—Métaux (Corros.-inds.), 1951, v. 26, p. 10—19.
55. Rhines, F. N., Birchenall, C. E., Huges, L. A.—J. Metals (Trans AIME), 1950, v. 188, p. 378—88, 1372—73.
56. Schreiner, H. s. u. Benesovsky. In: I Plansee-Semin., S. 203.
- 56а. Schreiner, H., Glawitsch, G.—Z. Metallkunde, 1954, Bd 3, S. 102—08.
57. Seith, W. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem.-Ztg, 1948, Bd 49, S. 182.
58. Müller, E. W.—Z. Phys., 1949, Bd 126, S. 642—65.
59. Herring, C.—J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 301—03.
60. Herring, C.—J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 437—45.
61. Herring, C. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 8, p. 143.
62. Alexander, B. H., Balluffi, R.—J. Metals (Trans AIME), 1950, v. 188, p. 1219.
63. Geach, G. A., Jones, F. O.—Research, 1949, v. 2, p. 493.
64. Ke, Ting-Sui—J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 274—80.
65. King, R., Cahn, R. W., Chalmers, B.—Nature (London), 1948, v. 161, p. 682.
66. Puttik, K. E., King, R.—J. Inst. Metals, 1950/1952, v. 80, p. 537.
67. Zener, C.—Phys. Rev., 1941, v. 60, p. 906.
68. Smith, C. S.—J. Metals (Trans AIME), 1948, v. 175, p. 15.
69. Lücke, K.—Z. Metallkunde, 1953, Bd 44, S. 370—78, 418—26.
70. Achter, M. R. und Smoluchowski, R. In: Kingston, W. E., chap. 5, p. 77.
71. Greenough, A. P. R. A. E. Techn. Note No MET 151, 1951.
72. Udin, H., Shaler, A. J., Wulff, J.—J. Metals (Trans. AIME), 1949, v. 185, p. 186—90.
73. Kautzmann, W.—J. Metals (Trans AIME), 1941, v. 143, p. 57.
74. Postlethwaite, A. W., Shaler, A. J. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 10, p. 189.
75. Smith, C. S. AIME Met. Techn. 15, 1948, T. P. 2387.
76. Скаур, Ф.—Z. Metallkunde, 1950, Bd 41, S. 301—03.
77. Clark, P., White, J. Trans. Brit. Ceram. Soc., 1950, v. 49, p. 305.
- 77а. Gray, T. J.—Angew. Chemie, 1954, Bd. 5, S. 153.
78. Alexander, B. H., Kuczynski, G. C., Dawson, M. H. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 11, p. 202.
79. Дехтяр, И. Я.—Докл. АН СССР, 1951, т. 80, с. 875.
80. Thümmeler, F.—Freiberger Forschungsh., 1954, Bd 35, S. 40—58; Technik, 1954, Bd 9, S. 77—82.
81. Грузин, П. Л., Корнев, Ю. В., Курдюмов, Г. В.—Докл. АН СССР, 1951, т. 80, с. 49—51.
82. Balicki, M. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 4, p. 52.
83. Turnbull, D., Hollomon, J. H. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 7, p. 109.
84. Балагев, Д. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem.-Ztg, 1948, Bd 49, S. 176.
- 84а. Hüttig, G. F.—Kolloid-Z., 1941, Bd 96, S. 320.
85. Erdmann-Jesnitzer, F., Günther, F.—Z. Elektrochem., 1952, Bd 56, S. 386—90.

86. Бальшин, М. Ю.—Ж. техн. физ., 1948, т. 18, с. 1179—84.
87. Ивенсен, В. А.—Ж. техн. физ., 1947, т. 17, с. 1301, 1315.
88. Smekal, A. G. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 2, p. 27.
89. May, K.—Arch. Metallkunde, 1948, Bd 2, S. 154—63.
89a. Butler, J. M., Hoar, T. P.—J. Inst. Metals, 1952, v. 5, p. 207.
90. Franzen, H.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1948, Bd. 19, S. 91—92.
91. Skaupy, F.—Z. Elektrochem., 1950, Bd 54, S. 329—30.
92. Silbereisen, H.—Arch. Metallkunde, 1948, Bd 2, S. 305—08.
93. Duwez, P., Martens, H. E.—Met. Technol., 1948, v. 15, T. P. 2343.
94. Bartels, H. J. I internat. pulvermetall Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem-Ztg, 1948, Bd 49, S. 181.
95. Ritzau, G. In: Benesovsky, F., Pulvermetallurgie, I Plansee-Semin., S. 188.
96. Ritzau, G. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem-Ztg, 1948, Bd 49, S. 188.
97. Schreiner, H.—Z. anorgan und allgem. Chem., 1950, Bd 262, S. 113—21.
98. Hüttig, G. F. In: Schwab, G. M. Handbuch der Katalyse, Wien Springer, 1943, Bd 6, S. 318—577.
99. Fricke, R.—Naturwiss. Rundschau, 1948, Bd 1, S. 9.
100. Thümmel, F.—Metallurgie und Giesereitechnik, 1951, Bd 1, S. 180—89.
101. Hinnüber, J., Rüdiger, O.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1952, Bd 23, S. 475—82.
102. Naeser, G., Burmeister, H.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, Bd 24, S. 251—55.
103. Hausner, H. H.—J. Metals, 1952, v. 4, p. 1039—40.
104. Sauerwald, F.—Z. Elektrochem., 1924, Bd 30, S. 173; 1925, Bd 31, S. 18.
105. Duwez, P. In: Kingston W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 6, p. 108 (discuss).
106. Hausner, H. H. In: Benesovsky, F. Pulvermetallurgie, I Plansee-Semin., S. 146.
107. Delisle, L.—Trans. Electrochem. Soc., 1944, v. 85, p. 135.
107a. Гальперин, Л. Г., Гегузин, Я. Е., Пинес, Б. Я., Смушков, Я. В. Докл. АН СССР, 1953, т. 88, с. 265—68.
108. Dawidl, W., Rix, W.—Z. Metallkunde, 1949, Bd 40, S. 115—17.
109. Rhines, F. N., Cannon, H. S.—J. Metals, (Trans. AIME), 1951, v. 3, p. 529—30.
110. Laurent, P., Eudier, M.—Rev. Metallurgie, 1951, v. 48, p. 271—75.
111. Clasing, M., Sauerwald, F.—Z. anorgan und allgem. Chem., 1952, Bd 271, S. 88—92.
112. Eilender, W., Schwalbe, R.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1939/40, Bd 13, S. 267—72.
113. Wiemer, H., Hanebuth, R.—Arch. Metallkunde, 1949, Bd 3, S. 129—32.
114. Goetzel, C. Dissertation Columbia Universität, 1939.
115. Hüttig, G. F., Bludau, H. H.—Z. anorgan und allgem. Chem., 1942, Bd. 250, S. 36—41.
116. Williams, J.—J. Iron and Steel Inst., 1952, v. 172, p. 19—24.
117. Warren, D., Libsch, J. F.—J. Metals, 1951, v. 3, p. 774—81.
118. Kieffer, R. In: Wanke. Einführung in die Pulvermetallurgie, 7.
118a. Kieffer, R., Hotop, W. Sintereisen und Sinterstahl, Wien, 1948.
118b. Kieffer, R., Schwarzkopf, P. Hartstoffe und Hartmetalle. Wien, 1953.
118в. Balschin, M. Ju. Pulvermetallurgie, Halle, 1954.

- 118r. Schreiner, H., Mariacher, J.—Z. Metallkunde, 1954, Bd 45, S. 108—11.
- 118д. Steinitz, R.—J. Metals, 1953, v. 5, p. 891—94.
- 118e. Ожнов, Г. М., Мороз, Л. С.—Ж. техн. физ., 1941, т. 11, с. 593—606.
- 118ж. Tagasaki, A.—Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ., 1953, v. 5, p. 469—78.
119. Kuczynski, G. C.—J. Metals (Trans. AIME 185), 1949, v. 1, p. 813.
120. Seith, W., Kottmann, A.—Angew. Chemie, 1952, Bd. 64, S. 379—91.
121. Seith, W. In: Benesovsky, F. Pulvermetallurgie. I Plansee-Semin., S. 65.
122. Alexander, B. H.—J. Metals, 1951, v. 3, p. 95.
- 122a. Barnes, R. S.—Philos. Mag., 1952, v. 43, p. 1221—24.
123. Duwez, P.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, p. 114—56, 168—74.
124. Raub, E., Plate, W.—Z. Metallkunde, 1951, Bd. 42, S. 76—82.
125. Dawihl, W.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1952, Bd 23, S. 483—88.
126. Dawihl, W., Rix, W.—Z. Metallkunde, 1944, Bd. 36, S. 197.
127. Lenel, F. V., In: Kingston. The Physics of Powder Metallurgy. chap. 19, p. 238.
128. Price, G. H., Smithells, C. J., Williams, S. V.—J. Inst. Metals, 1938, v. 62, p. 239.
129. Cannon, H. S., Lenel, F. V. I Plansee-Semin., Reutte (Tirol), 1952.
130. Köster, W., Raffelsieper, J.—Z. Metallkunde, 1952, Bd. 43 S. 37—39.
131. Köster, W., Raffelsieper, J.—Z. Metallkunde, 1951, Bd. 42 S. 387—91.
132. Kofler, L.—I internat. pulvermetall Tagung, Graz, 1948.—Österr. Chem.-Zgt, 1948, Bd. 49, S. 187.
133. Anonym.—Metal Ind. (London), 1952, v. 80, p. 426.

Глава V

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ТЕЛ

Р. ВИТТИГ

Для спеченных тел характерно наличие пор, которые заметным образом влияют на свойства. К примеру, необработанные спеченные тела имеют по сравнению с компактными литыми того же состава меньшую плотность, так как только часть их объема занята металлом, или меньшую электропроводность, так как независимо от переходных сопротивлений между частицами вещество, проводящее электричество, не заполняет всего сечения спеченного тела.

В связи с наличием пор можно ожидать, что физические свойства в процессе спекания изменяются от значений, характерных для порошка, до значений, свойственных компактным телам.

В литературе по физическим свойствам спеченных тел освещают различные вопросы: специальные проблемы или отдельные свойства (в качестве примера можно указать на работу Мак-Адама [1] о модуле упругости и усадке сплавов железо-медь-углерод), взаимозависимость различных свойств, пытаюсь представить их в подходящей общей форме (Хюттиг с сотрудниками [2, 3, 4]; Атласник [5]). Особенно интересна связь между структурой и свойствами.

В ряде случаев используют изменение свойств для суждения о ходе процесса спекания (см. гл. IV).

ПЛОТНОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При определении плотности тел неправильной формы образцы пропитывают парафином. Определяют вес образца на воздухе до пропитки (G), после пропитки ($G_{\text{пр}}$) и вес пропитанного образца в воде ($G_{\text{в}}$). Плотность образца в этом случае определяется величиной $\gamma = \frac{G}{G_{\text{пр}} - G_{\text{в}}}$. Второе взвешивание необходимо для учета веса парафина.

Менее известен способ, разработанный Институтом материаловедения Высшей Технической Школы в Дрездене; образцы пропитывают водой, плотность определяют тем же расче-

том. Вместо воды можно применить другую жидкость, вводя поправку на ее удельный вес.

Шварцкопф [6] заменил парафин поверхностной пленкой вещества, препятствующего проникновению воды в поры образца. Пленка настолько тонка, что нет необходимости в контрольном взвешивании. В качестве такого вещества могут служить растворы кремнийорганических соединений в бензоле [1:1000]; увеличение веса образца составляет в этом случае всего 0,01% (точность взвешивания 0,05%).

При определении плотности и пористости удобно пользоваться номограммами. Такой способ описан для керамических материалов [6а]; в работе указан принцип построения номограмм. Если брать образцы одинаковых размеров и строить номограмму для узкой области навесок, можно определять плотность с высокой точностью.

Штерн [7] исследовал влияние углерода и меди на механические свойства спеченных тел, полученных на основе восстановленного и электролитического порошка железа. К железу присаживали 0; 1; 2 и 5% меди, а также 0; 0,4; 0,65; 0,85 и 1,05% графита. Все образцы прессовали под давлением 8 т/см^2 ; предварительно спекали 15 мин. при 1100° ; затем вторично прессовали под тем же давлением и окончательно спекали 1 час. при 1100° . Затем следовали различные варианты термической обработки: а) охлаждение в печи, причем лодочки с образцами сразу же вытаскивали из горячей зоны; б) закалка от $830\text{--}880^\circ$ в масле и отпуск при $300\text{--}400^\circ$; в) такая же закалка и высокий отпуск (700°); г) закалка от 830° в воде, отпуск при 320° .

Автор пришел к следующим выводам:

1) при одном и том же содержании графита присадка меди до 5% повышает предел текучести и прочности;

2) стали без меди, изготовленные из восстановленного или электролитического железа, имели одинаковую прочность (предел прочности и текучести), но пластические свойства образцов, изготовленных из электролитического железа, заметно лучше;

3) присадка более 1% меди ухудшает пластические свойства стали (δ , ψ);

4) стали, изготовленные из восстановленного железа с 5% меди, имеют значение пределов прочности и текучести, сопоставимые с этими же свойствами стандартных углеродистых сталей. Без меди порошковая сталь не достигает прочности углеродистой компактной стали того же состава. Лучшие свойства медистой стали (5% меди) объясняются явлениями дисперсионного твердения (выделение меди).

Обширные и тщательные исследования модуля упругости и усадки спеченной стали выполнил Мак-Адам [1]. Его задачей было выяснить, от каких параметров зависят модуль упругости и

усадка и можно ли рассчитать их значения, исходя из свойств порошков. Проблема оказалась весьма сложной из-за большого числа влияющих факторов: размеры и форма частиц, зернистость, чистота, объем насыпки и утряски, прессуемость.

Исследование проводили на различных составах: железо-медь и железо-медь-углерод; наиболее детально был изучен сплав 90% железа, 8% меди и 2% углерода. Применение различных сортов порошка железа обеспечило разнообразие свойств исходных материалов и, следовательно, изменение тех факторов, влияние которых надо было изучить. В частности, были использованы железные порошки, восстановленные водородом и углеродом, шведское губчатое железо, карбонильное и электролитическое железо.

Мак-Адам исследовал прежде всего влияние размера частиц и давления прессования на различные свойства спеченной стали. Не удалось установить влияние размера частиц на модуль упругости, который является функцией относительной плотности ϑ . Для сплавов на железной основе, независимо от сорта легирующих присадок, верно уравнение

$$\frac{E_{\text{сп}}}{E_{\text{к}}} = \vartheta^{3,4}, \quad (1)$$

где $E_{\text{сп}}$ — модуль упругости спеченной стали;

$E_{\text{к}}$ — модуль упругости такой же компактной стали.

Мак-Адам отмечает зависимость между усадкой и различными показателями плотности: весом утряски, плотностью брикетов, истинным удельным весом материала. Им предложены уравнения, позволяющие рассчитать значения модуля упругости E и усадки по некоторым данным о свойствах порошков. В основном эти уравнения построены на следующих положениях: модуль E зависит от прессуемости порошков и от формы частиц, но не зависит от их размера; усадка зависит от прессуемости и размера частиц, но не зависит от их формы.

Бардуки и Кабарат [1,а] измеряли модуль упругости спеченной бронзы (90% меди, 10% олова), применив статические и динамические методы. Было установлено, что результаты исследований всеми методиками спеченной бронзы различной плотности практически одинаковы, кроме результатов опытов сильно пористых образцов.

Зависимость механических свойств от плотности исследовал Бальшин [8]. По Бальшину, для прессованных (неспеченных) заготовок

$$\sigma = \sigma_{\text{к}} \vartheta^m, \quad (2)$$

где ϑ — относительная плотность,

$\sigma_{\text{к}}$ — значение прочности компактного материала (при 100%-ной плотности).

Бальшин предложил применить эту формулу и для спеченных металлических материалов на том основании, что спекание можно рассматривать как сжатие порошкообразной массы металла под действием межатомных сил.

Подобные же формулы пригодны для других механических свойств. Показатель степени m колеблется в пределах от 3 до 6. При хорошей технологии, обеспечивающей лучшие качества, величина m имеет максимальное значение и приближается к 3. Тогда

$$\sigma_{b(\text{сп})} = \sigma_{b(\text{к})} \mathcal{D}^3, \quad (3)$$

где $\sigma_{b(\text{сп})}$ и $\sigma_{b(\text{к})}$ — соответственно предел прочности при растяжении спеченного и компактного металла.

Онитш [9], Бюкле [10] и Митше [11] исследовали макротвердость спеченных тел. Онитш сравнивал микро- и макротвердость компактных металлов (после деформации) и спеченных материалов. Макротвердость возрастает с увеличением деформации, микротвердость остается почти неизменной. Отсюда следует, что наклеп повышает сопротивление деформации не отдельных кристаллитов, а главным образом границ зерен. Бюкле предостерегает от переоценки абсолютных значений микротвердости. Измерение микротвердости пригодно для сравнительной оценки, например для контроля образования твердого раствора, ликвации, диффузионных зон. Пытаясь дать общую оценку определения твердости вдавливанием, Митше исследовал твердость металлических материалов при вдавливании острого наконечника. Усилие, необходимое для получения отпечатка с линейным размером d , рассчитывается при этом по уравнению

$$P = \varphi(d) d^{f(d)}. \quad (4)$$

Другие известные закономерности являются частными случаями этого общего уравнения.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Герлах, Решенкамф и Бриль [12] измеряли удельное электросопротивление спеченного (без прессования) порошка карбонильного железа. Они установили, что эта величина растет пропорционально плотности. Однако Грубе и Шлехт [13] еще раньше обнаружили асимптотическое приближение значений удельного электросопротивления спеченного тела к значениям для соответствующего компактного материала. Грубе и Шлехт спекали прессованные образцы.

Различные значения электрического сопротивления спеченных тел при одинаковой их плотности объясняются различием струк-

тур. Влияние на свойства этого фактора уже упоминалось и будет подробнее рассмотрено дальше.

Влияние размера частиц на электрические свойства исследовал Хауснер [14, 15]. Для объяснения электрических свойств спеченных тел Хауснер предложил схематическую «структурно-электрическую» диаграмму (рис. 66), учитывающую не только сопротивление компонентов, составляющих спеченное тело (R_A и R_B), но и контактное сопротивление на границах частиц (R_x и R_y). Эти контактные сопротивления зависят от многих факторов, например от рода материала соприкасающихся частиц, площади контакта, удельного контактного давления. Электрические свойства зависят, кроме того, от числа контактов, определяемых в свою очередь размерами частиц. Поэтому суммарное электрическое сопротивление спеченных тел, как и температурный его коэффициент, зависят от размеров частиц (контактным сопротивлениям следует приписать свой собственный коэффициент).

Хауснер исследовал три вида спеченных материалов: медь, окись циркония — тальк — медь и окись циркония — тальк — графит. Образцы спекали при различных температурах. Образцы равной плотности, но с различной величиной частиц, показали различное сопротивление. Наиболее низкое электросопротивление имели материалы третьей группы с минимальными размерами частиц. Далее установлено, что образцы равного электрического сопротивления, но изготовленные из порошков различной дисперсности, обладают разным температурным коэффициентом электрического сопротивления.

Варьируя различные факторы, можно изменять электрическое сопротивление в широких пределах. Из смесей окислов или силикатов с металлическими порошками можно получать спеченные порошковые материалы с особыми свойствами (см. гл. XV).

Глезер [16] исследовал металлокерамические сплавы с содержанием кремния от 6 до 50%. После горячего прессования штабики подвергали дополнительной термической обработке. Удельное электрическое сопротивление оказалось функцией развития

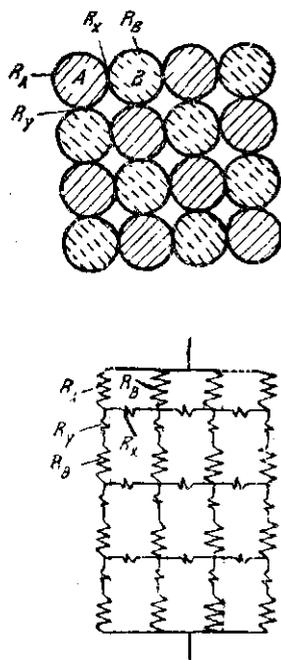


Рис. 66. Структурная и электрическая схемы спеченного тела (Хауснер)

процесса диффузии. Ниже даны плотность и удельное сопротивление горячепрессованных образцов с 33,5% кремния [16]:

Температура горячего прессования, °С . . .	1080	1150	1200
Относительная плотность, %	86	95,5	96
Удельное электрическое сопротивление, мком·см	255	250	250

Значения удельного электросопротивления для полностью гомогенизированных сплавов различного состава даны ниже. Для некоторых составов отмечается резкое нарушение закономерности.

Содержание кремния %	Удельное сопротивление мком·см	Содержание кремния %	Удельное сопротивление мком·см	Содержание кремния %	Удельное сопротивление мком·см
6,0	85	15,2	55	27,6	200
9,0	110	16,6	62	33,5	240
10,1	115	18,2	65	42,2	303
11,5	116	20,1	152	44,1	320
12,5	60	25,0	180,5	49,3	340
13,1	55	25,2	182	49,8	350

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Герлах, Ренненкампф и Бриль [12] изучали магнитные свойства спеченного (неспрессованного) карбонильного никеля в интервале температур: точка Кюри — температура жидкого воздуха. Атмосфера спекания — воздух, азот или вакуум — не оказала существенного влияния на свойства. Величина удельного намагничивания при комнатной температуре не зависела от температурного режима спекания. Температурная зависимость магнитного насыщения оказалась такой же, как у компактного никеля. С повышением температуры спекания петля гистерезиса становилась более пологой и соответственно увеличивалась остаточная индукция. Авторы объясняли такие результаты как признак преимущественного магнитного насыщения вдоль длины образца. Измерения отдельных образцов при снижающейся температуре показали уменьшение остаточной индукции.

Размагничивающий фактор для порошков и спеченных штабиков больше, чем это следует по геометрическим соображениям; у высокоплотных образцов он близок к значениям размагничивающего фактора для компактных материалов.

Коэрцитивная сила с повышением температуры спекания снижается. Все образцы, независимо от температуры спекания, по-

казывают увеличение коэрцитивной силы при снижении температуры испытания. Авторы обратили внимание на то, что мягкие по природе кристаллиты находятся при температуре жидкого воздуха в напряженном состоянии, и этим объяснили увеличение коэрцитивной силы. Их предположения были подтверждены рентгенографическими исследованиями. Отмечено увеличение коэрцитивной силы при нагреве на воздухе; последующее восстановление водородом снижает коэрцитивную силу примерно до прежних значений.

Ростокер [17] исследовал гомогенизацию спеченного железа и процесс легирования спеченных сплавов. Применяв двукратный цикл (прессование 5 т/см^2 , отжиг, повторное прессование 12 т/см^2 и спекание $1420^\circ\text{—}2$ часа), он получил весьма плотные образцы. Спеченные образцы отжигали в течение 16 час. при 800° . Были получены значения максимальной магнитной проницаемости в 24 000 и 15 400 и коэрцитивной силы в 0,14 и 0,30 эрст соответственно для карбопильного и электролитического железа. Дополнительный нагрев в течение 24 час. во влажном водороде и столько же времени в сухом водороде (при 1200°) улучшал максимальную магнитную проницаемость до величин 40 000 и 18 000 соответственно.

Магнитные свойства полностью гомогенизированных сплавов железа с кремнием (от 4 до 9% кремния), никелем (50, 65 и 78,5% никеля), или кобальтом (30, 40 и 50% кобальта) оказались вполне сравнимыми со свойствами компактных материалов.

Аммиак как защитная среда оказал вредное влияние на магнитные свойства всех исследованных сплавов, кроме сплава железо-кобальт.

Райнер исследовал [18] магнитные свойства спеченных железо-медных сплавов, стремясь изучить ход спекания. Компоненты, из них один ферромагнетик, были выбраны с таким расчетом, чтобы взаимная их растворимость была минимальной. Магнитные свойства измеряли на образцах, прошедших различную степень спекания. Одни сплавы были изготовлены из механической смеси порошков железа и меди, другие — из омедненных частиц порошка железа (погружение в раствор сульфата меди). Спекание проводили в течение 2 час. при 300, 500, 700, 900 и 1000° .

Были получены следующие результаты:

1) плотность возрастала в области температур $500\text{—}900^\circ$, в образцах с 5—10% меди при высоких температурах спекания наблюдалось падение плотности;

2) длина изменялась соответственно плотности;

3) насыщение показало разные максимальные и минимальные значения, как следствие различных перекрывающихся процессов: восстановления остаточных окислов ($300\text{—}500^\circ$), диффузии меди в железо (выше 500°) и усадки образцов с уменьшением

ем объема пор. Восстановление окислов и уменьшение пористости повышают насыщение; диффузия меди в железо снижает его, так как этот твердый раствор обладает меньшим насыщением, чем железо. Коэрцитивная сила уменьшается с повышением температуры спекания; только образцы с 5—10% меди обнаруживают при более высоких температурах повторный подъем коэрцитивной силы. Райнер обратил внимание на высокое значение коэрцитивной силы (12 эрст), измеренное на неспекенном образце. Он считает, что это — результат напряжений, частично возникающих при прессовании. Внутренние напряжения действительно повышают коэрцитивную силу: даже мягкое железо с преимущественным размером частиц 5—20 мк, как в данном случае, обладает повышенной коэрцитивной силой. Уменьшение коэрцитивной силы объясняется тем, что происходящее при спекании увеличение контактной поверхности действует на магнитные свойства аналогично увеличению частиц.

С повышением температуры спекания остаточная индукция увеличивается, опережая повышение плотности образца. Райнер использует данные об остаточной индукции для суждения о процессе спекания. Он связывает изменение остаточной индукции с образованием мостиков при спекании; измеряя остаточную индукцию, можно исследовать процесс расширения мостиков вследствие поверхностной диффузии.

Магнитные измерения многокомпонентных спеченных сплавов проводили Кестер и Раффельзипер [19]. Они исследовали процесс легирования при спекании смесей чистых металлических порошков. Речь идет о гомогенизации, основанной на взаимной диффузии, с образованием в ходе этого процесса различных промежуточных концентраций. Кестер и Раффельзипер исследовали изменение этих концентраций, измеряя намагничивание насыщения. Здесь использовано то, что кривая «намагничивание — температура» ферромагнитных материалов имеет одинаковый ход и что кривая намагничивания ферромагнетика, состоящего из многих магнитных фаз, отвечает сумме соответствующих чистых кривых.

Исследования проводили на образцах состава 89% никеля и 11% меди. Были построены кривые распределения составов разной концентрации для различного времени нагрева при 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100 и 1200°. Доля конечной концентрации отчетливо возрастала с увеличением длительности спекания. При низких температурах, начиная с 800°, равновесное состояние не достигалось даже при выдержке в 65 час. Высокая степень гомогенизации была достигнута через 25 час. нагрева при 1200°.

Исследованный сплав (89% никеля и 11% меди) принадлежит к системе, обладающей неограниченной взаимной растворимостью. В другой работе Кестер и Раффельзипер [20] опубли-

ковали результаты исследования сплава никель-цинк 91/9. В этом случае исходные материалы не образуют непрерывных твердых растворов. Для приготовления образцов была использована лигатура (порошок) из 50% никеля и 50% цинка в смеси с порошком никеля. Температура спекания — 600, 700, 800, 900 и 1000° при различных выдержках. Кривые распределения концентрации, полученные по данным магнитного анализа, показали, как и для сплавов никель-медь, увеличение доли концентрации с удлинением выдержки при спекании. Равновесие в исследованной системе было достигнуто после 10-часового нагрева при 1000°.

Кривые распределения концентраций позволяют делать выводы о кинетике процесса спекания (см. гл. IV).

Определяя свойства спеченного железа, Айзенкольб [21] показал влияние способа получения порошка, пористости и отжига на кривую намагничивания и коэрцитивную силу. Вначале он исследовал пористые образцы, а затем беспористые. В качестве исходных были взяты порошки грубого и тонкого вихревого железа; порошки, полученные методом истирания; распыленное железо, восстановленное из оксидов и прокатной окалины; электролитическое и карбонильное железо.

Результаты исследования показали, что свойства пористых спеченных образцов меньше зависят от чистоты железа, чем от размера частиц порошка. Коэрцитивная сила всех образцов снижалась от различных исходных значений до примерно одинаковых величин (около 2 эрст). На беспористые же образцы чистота металла заметно влияет: наиболее низкую коэрцитивную силу имели образцы из карбонильного железа — самого чистого из всех исследованных сортов.

Обычно при исследовании спеченных тел пользуются относительно крупными порошками с размером частиц от 1 до 500 мк. Анантанарайянан и Либш [22] исследовали процесс спекания ультратонких железных порошков с размером частиц от 200 до 500 Å. Такие порошки обладали очень высокой коэрцитивной силой. Для полностью спеченных образцов значения этой силы приближались к величинам, характерным для компактных металлов. Образцы прессовали при 6 т/см² и спекали в течение 2 час. в интервале 200—1000°. Результаты измерения коэрцитивной силы показаны на рис. 67.

Кривая коэрцитивной силы имеет три резко различных участка, что определяется, по-видимому, разными механизмами спекания. Область пологого снижения коэрцитивной силы можно рассматривать как признак начала процесса спекания. Заслуживает внимания наличие двуокиси кремния в образцах (к оксидам железа, из которого были изготовлены тонкие порошки железа, добавляли 2% SiO₂). Можно было ожидать, что при совершенно чистом железе положение пологого участка кривой будет

изменяться и что другие факторы, влияющие на начало и развитие процесса спекания, также будут сдвигать эту часть кривой.

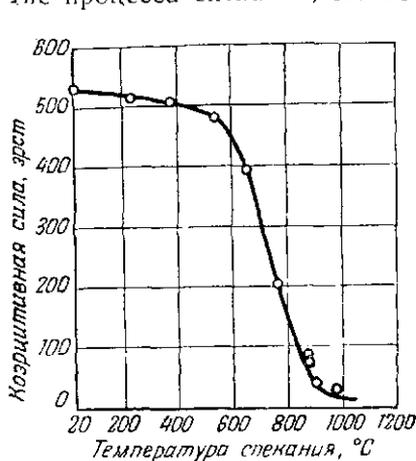


Рис. 67. Зависимость коэрцитивной силы от температуры спекания тонких порошков железа (Анантанараянан и Либш)

Коэрцитивная сила — очень чувствительный параметр для исследования начальных стадий спекания.

Исследуя образец твердой резиноподобной массы, содержащей 50% (объемн.) электролитического железа, Штаусс и Зандоц [22a] нашли, что в поле 3600 эрст (измерено при отсутствии образца) длина образца увеличивается на величину порядка $8 \cdot 10^{-5}$ см/см. Неясно, идет ли здесь речь о действительной магнитоstriction или о каком-то другом влиянии магнитного поля.

О других измерениях свойств с целью исследовать процесс спекания см. гл. IV.

ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ

Ф. ТЮММЛЕР и Р. ВИТТИГ

За последние пять лет были проведены исследования и рассмотрены вопросы о связи между структурой и свойствами порошковых материалов. Этим занималась, в частности, школа Хюттига.

Известно, что многие свойства компактного вещества, состоящего из атомов или молекул одного рода, могут быть определены при данных внешних условиях на основании точных количественных характеристик одного из этих свойств. Для истинных растворов это положение означает, что каждой концентрации соответствует лишь одна система с данными признаками. Таким образом, возможно установить важнейшие соотношения между концентрацией и характерными свойствами с помощью некоторых общих законов.

При попытке перенести общие закономерности материи на порошковые материалы, необходимо прежде всего учесть, что их плотность не является константой материала; она может изменяться для различных концентраций раствора одного вещества. В спеченных телах в отличие от истинных растворов при одинаковой «степени заполнения объема» и пор могут встретиться

весьма разнообразные сочетания свойств, так как форма и величина частиц различны. В этом существенное отличие спеченных тел от истинных растворов. Следовательно, возникают следующие вопросы (Хюттиг и Торкар, [2]):

- 1) в каких границах могут изменяться определенные свойства порошков и порошковых материалов;
- 2) каковы возможности варьирования прочих свойств при данном определенном значении одного из них;
- 3) сколько и какие свойства порошковых материалов заданной плотности должны быть даны, чтобы однозначно определить все другие свойства.

Для упрощения Хюттиг проводил свои эксперименты сначала на однокомпонентном материале (состоящем из атомов одного сорта). Было введено понятие «удельные свойства» (относительные величины, определенные таким образом, что они изменялись от нуля для 100%-ного пористого «тела» до каких-то конечных положительных значений для беспористого монокристалла).

К таким свойствам относятся, например, плотность, удельное электросопротивление, прочность на отрыв, теплоемкость и твердость, но не магнитная проницаемость, диэлектрическая постоянная и т. п.

Для оценки свойств различных порошковых материалов сравнимыми численными значениями, а также для сопоставления различных свойств было введено понятие «соответственные значения» (β -значения).

Если $\gamma_{сп}$ — плотность спеченного тела (монокристалла), то:

$$\beta_{\gamma} = \frac{\gamma_{сп}}{\gamma_{к}} \quad (5)$$

(для величины β_{γ} принято специальное обозначение — β).

Этот способ обозначения сопоставим с относительной температурой (α), введенной Тамманом, которую Хюттиг также использует. Предложено, таким образом, пользоваться «теоремой соответственных состояний», подобно тому, как это известно в классической физической химии для определенных групп материалов.

Хюттиг и Торкар разработали много типов диаграмм (рис. 68), иллюстрирующих изменения свойств порошковых материалов и позволяющих сравнивать ход этих изменений. Если, например, представить удельную теплоемкость (в виде β -значения) в зависимости от относительной плотности ϕ , то легко заметить, что все значения удельной теплоемкости попадают на диагональ AC (рис. 68, а) и зависимость имеет прямолинейный характер. Аналогичная зависимость должна существовать и для диэлектрической постоянной и главным образом для скалярных

свойств (т. е. не зависящих от направления) и для свойств, нечувствительных к искажениям структуры.

При определении зависимости магнитного насыщения или остаточной индукции от относительной плотности ϕ было установлено, что для высокой плотности ($\phi = 0,8-1,0$) обе зависимости совпадают, давая одну и ту же прямую линию [3].

Другой способ графического изображения заключается в применении в качестве ординаты значений $\frac{\beta}{\phi}$ (абсцисса та же — ϕ). Скалярные свойства в этом случае изображаются горизонтальной прямой.

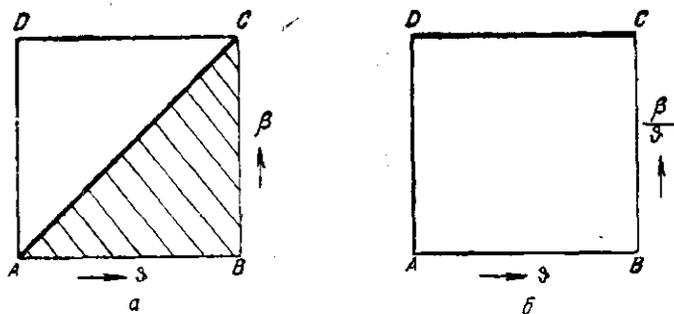


Рис. 68. $\phi - \beta$ -диаграмма относительных характеристик свойств (β -значения) (Хюттиг и Торкар)

Для свойств, зависящих от направления, необходимо ввести представление об «области», в пределах которой укладываются наблюдаемые значения свойств. Относительно электрической проводимости можно, например, заранее предсказать, что все значения попадут в пределы поля ABC (рис. 68, а). Основываясь на модельных представлениях, можно сказать, что предел прочности при растяжении должен давать сходные значения с проводимостью. В координатах $\frac{\beta}{\phi} - \phi$ все значения должны в основном попасть в квадрат $ABCD$, причем максимально возможные величины определяются прямой CD (рис. 68, б).

Определенные выше «области» свойств для практических условий спекания могут быть сильно сужены. Хюттиг и Торкар выделили такую более узкую диаграмму специально для электропроводности и прочности при растяжении образцов, получаемых при спекании одинаковых по размерам сферических частиц в прессованном состоянии или свободно насыпанных. Правильность диаграмм была проверена Хюттигом с сотрудниками на большом экспериментальном материале своих и чужих работ.

Такое соответствие дает основание для важных заключений по первому из вопросов, сформулированных на стр. 215.

На рис. 69 приведена практическая диаграмма электропроводности; на ней нанесены данные, полученные Зауэрвальдом и Кубиком [23] при исследованиях железных порошков и пересчитанные Хюттигом и Торкаром в принятой ими системе мер. Ни одно из значений не вышло за пределы «области».

Для электролитического железа, форма частиц которого сильно отклоняется от сферической, отдельные значения легли вне «области». Это указывает на то, что положение соответствующих точек определяется также и «активированными» или посторонними атомами. Чтобы подтвердить свои соображения, Хюттиг с сотрудниками исследовали рядовые порошки, отнюдь не особо тонкие, или содержащие повышенное количество поверхностных атомов, или вообще активированные. При этом не принимались во внимание такие свойства, которые связаны в основном с аномальным, т. е. активированным состоянием атомов, в частности способность к химическим реакциям, каталитические свойства, адсорбция, коэрцитивная сила.

Ряд свойств можно, по Хюттигу и Видмайеру [4], объединить в одну группу свойств «проводимости». К ним относятся: тепло- и электропроводность, магнитная проницаемость, диэлектрические свойства. Самодиффузию и прочность при отрыве также можно отнести к этой группе, так как эти свойства относятся к векторным величинам.

Эти свойства спеченных материалов и другие, аналогично характеризующие пористые материалы, можно определить по Торкару [24], исходя из теории образования («смешивания») гетерогенных композиций. Все пористые тела можно рассматривать формально как такую «композицию», состоящую из двух или более компонентов (один из них поры). Следовательно, в целом мы имеем дело с гетерогенной системой. Теория образования таких «композиций» до сих пор слабо разработана в отличие от теории образования химических соединений и растворов (в том числе

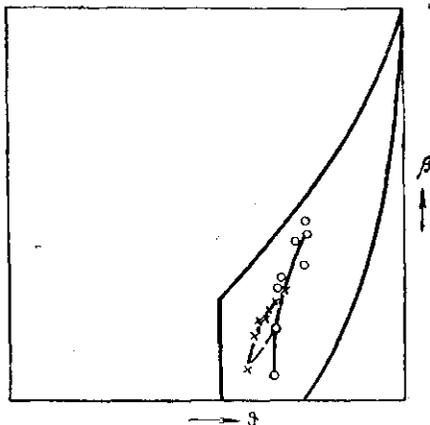


Рис. 69. Электропроводность спеченного железа; экспериментальные данные Зауэрвальда и Кубика:

× — для брикетов, спрессованных при 15 т/см², о — то же, 36 т/см² и теоретическая область («поле») по расчетам Хюттига и Торкара

твердых растворов). За исключением определения скалярных величин, например массы или теплоемкости (их можно определить для смеси простым суммированием или иным несложным путем [25]), для исследования процессов, связанных с направленными величинами (и большей частью подчиняющихся законам стационарных потоков), нужны достаточно сложные формулы, которые к тому же часто противоречат друг другу. Торкар считает, что лучшей является формула, предложенная Дэбке [26] и выражающая значения свойств «проводимости» в указанном выше смысле:

$$l = l_1 \frac{l_2(1+2k) - 2k\delta_1(l_2 - l_1)}{l_1(1+2k) - \delta_1(l_2 - l_1)}, \quad (6)$$

где l — значение свойства «проводимости» композиции;
 l_1 и l_2 — соответствующие значения свойств компонентов;
 δ_1 — объемная доля первого компонента;
 k — постоянная величина.

После преобразования имеем

$$\frac{l - l_2}{l + 2kl_1} = \delta_1 \frac{l_1 - l_2}{l_1(1 + 2k)}. \quad (7)$$

В этих формулах изменение так называемой «постоянной положения» — k (Lagerungskonstante) характеризует определенную степень свободы, связанную с различием структуры (при данном заполнении пространства).

«Постоянная положения» представляет, таким образом, структурный фактор и одновременно «степень изотропности» порошкового тела, а также указывает на форму и размеры пор, изменяясь параллельно им. Для плоских пор (в поперечном направлении к «потoku») $k < 1$; для игольчатых (в направлении «потoka») — $k > 1$, для сферических пор величина $k \approx 0,3$. Значение k отражает также взаимное расположение пор (для полностью однородного расположения, «изотропного», $k = 1$).

Необходимо далее отметить, что для любого заданного свойства «проводимости», определенного для одинаковых тел в одном и том же направлении, можно подставлять в уравнения (6) и (7) только величины, соответствующие одному и тому же значению k . Величина k выражает, таким образом, связь между различными свойствами «проводимости». Для простых случаев можно, по Торкару, зная значение одного из свойств, определить основные свойства этой группы. Наблюдаемые отклонения объясняются влиянием повышенной активности, т. е. отклонением от нормального состояния.

Если показать на диаграмме свойств (см. рис. 68) изменение какого-либо свойства «проводимости» при различных заданных значениях k , то образуется семейство кривых — k -сетка. Торкар [27] наносил на такую диаграмму данные об электропроводно-

сти или различных магнитных свойствах и сопоставлял наклон соответствующих кривых с наклоном различных k -линий. За исключением начального пологого участка, значения электропроводности изменялись параллельно k -линиям (рис. 70). Очевидно, вначале структура изменяется заметно, в частности происходит

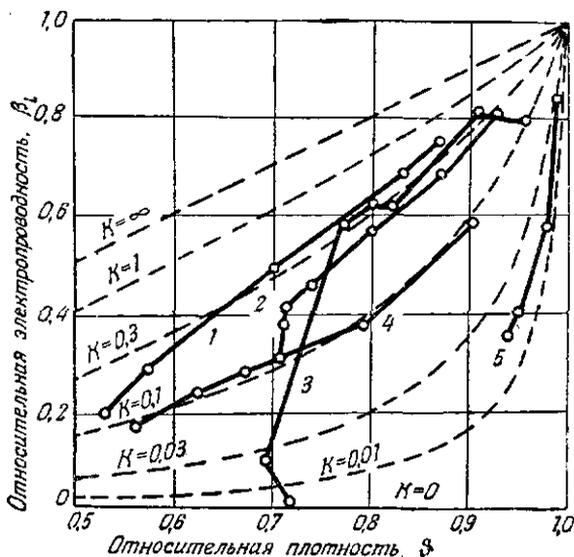


Рис. 70. β -значения электропроводности в k -сетке в зависимости от плотности (Добке):

- 1 — медь, давление прессования 0.7 т/см², спекание 600—970° (Адласиг и Фоглар); 2 — никель, прессование 4 т/см², спекание 300—1300° (Грубе и Шлехт); 3 — железо, прессование 4 т/см², спекание 20—1300° (Шюккер); 4 — никель, без прессования, спекание 20—1050° (Герлах); 5 — медь, горячепрессованная при 20—600° (Тржебитовский)

сфероидизация пор; позднее (на участке параллельности) структура мало изменяется.

В отношении максимальной проницаемости Торкар установил, что значения, полученные для образцов, спекавшихся 1 час при 1100°, относятся к более низким значениям k , чем полученные для образцов, спекавшихся 24 часа при 1250 и 1350°. Он пришел к выводу, что первые образцы имели плоские, а вторые — уже округленные поры (см. работу Стейница). Далее он обнаружил, что внутренний размагничивающий фактор, как и остаточная индукция, сильно зависит от размера, формы и положения пор. Магнитное насыщение — величина скалярная, т. е. структурно нечувствительная; точки лежат на прямой.

Общие соображения об изменении различных физических свойств порошковых материалов в зависимости от температуры спекания приводит Адласниг [5]. Он определил значения твердости по Бринелю, Виккерсу, Роквеллу и Шору штабиков, спеченных из электролитической меди, и сопоставил эти значения со скоростью распространения звука, относительной плотностью и электропроводностью.

Адласниг указывает на возможность применения к порошковым материалам характеристики свойств кристаллов по структурной чувствительности, предложенной Смекалом. Структурная чувствительность, как показали эксперименты, непрерывно повышается с уменьшением плотности. Чем ниже последняя, тем сильнее могут сказываться вторичные влияния, как например наличие посторонних атомов, искажения решетки, величина зерен. На основании своих исследований автор заключил, что при постоянной суммарной энергии деформации обе ее составляющие — энергия пластической и упругой деформации — также остаются постоянными. Отсюда следует, что при возрастающей степени спекания вещество «мостиков» требует для своей деформации все больше энергии и что преимущественно возникают межкристаллические упругие деформации. «мостики» же испытывают лишь незначительные упругие деформации.

Если выражать свойства в зависимости от относительной температуры (α -температура по Тамманну), то в средней области температур обнаруживается резкое повышение свойств; Адласниг объяснил это повышением плотности и значительным уменьшением влияния вторичных факторов.

Ниже приведены еще две работы, в которых рассматриваются специальные свойства порошковых материалов. Ростокер [17] и Стейниц [28] исследовали влияние пор на их магнитные свойства. Ростокер исследовал образцы с различной формой пор — плоской, игольчатой и круглой. Плоская и игольчатая пористость были получены после кратковременного спекания (1 час), круглая — после 24 час. спекания. Влияние пор определяли по методу Польдера и Ван Сантена [29] — измеряли в одинаковых полях индукцию образцов с различным объемом пор. Показано влияние формы пор.

Стейниц использовал в своей работе метод максимальной магнитной проницаемости. Ранее было установлено, что зависимость максимальной магнитной проницаемости от плотности (железный порошок; спекание 1 час при 1150°) можно объяснить, если принять форму пор в виде плоских шайб.

Надо было исследовать, приведет ли длительное спекание при высоких температурах к изменению формы пор, как это обычно считают. Образцы, спрессованные под различным давлением, спекали 24 часа при 1250 и 1350° , затем определяли мак-

симальную магнитную проницаемость, сопоставляя ее с данными, полученными на образцах той же плотности, но спекавшихся лишь 1 час при 1150°. Первые образцы имели более высокую магнитную проницаемость, чем вторые. Этот результат согласуется с теорией Польдера и ван Сантена, так же как и с результатами работ Торкара, и показывает, что длительное спекание при 1250 и 1350° действительно приводит к сфероидизации пор¹. Высказанная точка зрения подтверждается еще и тем, что образцы, спеченные при 1350° после осаживания и отжига (при 760°), обнаруживают сниженную магнитную проницаемость; деформация привела к потере порами круглой формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. McAdam, G. D.—*J. Iron and Steel Inst.*, 1951, v. 168, p. 346—58.
- 1a. Barducci, J., Cabarat, R. — *Rev. Métallurgie*, 1954, v. 51, p. 149—53.
2. Hüttig, G. F., Torcar, K.—*Kolloid-Z.*, 1949, Bd. 115, S. 24—36.
3. Hüttig, G. F.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1951, v. 6, p. 7—12.
4. Hüttig, G. F., Vidmajer, A.—*Monatsh. Chem.*, 1952, Bd. 83, S. 365—76.
5. Adlassnig, K.—*Z. anorgan und allgem. Chem.*, 1950, Bd. 262, S. 248—57.
6. Schwarzkopf, W. M.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1935, v. 6, p. 134—35.
- 6a. Cross, A. H. B., Young, P. F.—*Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1949—50, v. 49, p. 191—201.
7. Stern, G.—*Iron Age*, 1949, v. 163, p. 81—85.
8. Бальшин, М. Ю. — Докл. АН СССР, 1949, т. 67, с. 831—34.
9. Onitsch, E. M. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—*Österr. Chem.—Ztg*, 1948, Bd. 49, S. 186.
10. Bückle, H. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—*Österr. Chem.—Ztg*, 1948, Bd. 49, S. 185.
11. Mitsche, R. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz, 1948.—*Österr. Chem.—Ztg*, 1948, Bd. 49, S. 186.
12. Gerlach, W., v. Rennekampff, J., Brill, A.—*Z. Metallkunde* 1948, Bd. 39, S. 130—39.
13. Grube, G., Schlecht, H.—*Z. Elektrochem.*, 1938, Bd 44, S. 367.
14. Hausner, H. H.—*Powder Metallurgy*, 1948, v. 3, p. 4—8.
15. Hausner, H. H. I internat. pulvermetall. Tagung, Graz., 1948. — *Österr. Chem.—Ztg*, 1948, Bd 9, S. 192.
16. Glaser, F. W.—*Metals Trans.*, 1949, v. 185, p. 475—80.
17. Rostoker, W.—*Trans. AIME*, 1949, v. 180, p. 672—93.
18. Rainer, H.—*Metall*, 1950, Bd 4, S. 416—20.
19. Köster, W., Raffelsieper, J.—*Z. Metallkunde*, 1951, Bd 42, S. 387—91.
20. Köster, W., Raffelsieper, J.—*Z. Metallkunde*, 1952, Bd 43, S. 37—39.
21. Eisenkolb, F.—*Wiss. Z. T. H. Dresden*, 1952/1953, Bd 2, S. 89—94.

¹ О поведении пор в процессе спекания см. гл. IV.

22. Ananthanarayanan, N. I., Libsch, J. F.—*J. Metals*, 1953, v. 5, p. 79—80.
- 22a. Stauss, H. E., Sandoz, G.—*J. Appl. Phys.*, 1954, v. 25, p. 267.
23. Sauerwald, F., Kubik, St. — *Z. Elektrochem.*, 1932, Bd 31, S. 33—41.
24. Torkar, K.—*Osterr. Chem.-Ztg.*, 1952, Bd 53, S. 160—62.
25. Wiener, O.—*Abh. Leipziger Akad.*, 1912, Bd 32, S. 509.
26. Doebke, W.—*Z. Techn. Phys.*, 1930, Bd 11, S. 12—16.
27. Torkar, K.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1951, v. 6, p. 13—17; *Monatsh. Chem.*, 1951, Bd 82, S. 687—701.
28. Steinitz, R.—*J. Appl. Phys.*, 1949, v. 20, p. 712—14.
29. Polder, D., van Santen, J. H.—*Physica*, 1946, v. 12, p. 257.

Глава VI

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ф. ТЮММЛЕР

Несмотря на некоторые специфические особенности поведения порошковых металлических материалов при коррозии (в связи с порами), эти материалы в целом удовлетворяют общим закономерностям сопротивления коррозии компактных металлов. Добавочные влияния, очевидно, обусловлены особыми свойствами поверхности или изменением потенциалов. За исключением окислительности твердых сплавов, коррозия в порошковой металлургии исследована весьма слабо.

КОРРОЗИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Грубитш [2] разработал общие представления об электрохимической коррозии порошковых материалов и исследовал влияние различных факторов — наклона, ориентировки кристаллов, перенапряжения, поляризации и кислотности, а также описал некоторые особенности поведения металлических порошков и брикетов в процессе коррозии. В связи с сильно развитой поверхностью и разнообразием реальной ее структуры сопротивление коррозии металлических порошков сильно зависит от способа их изготовления. Большое значение имеет предварительная стадия изготовления, связанная с процессами адсорбции. Особый интерес представляет термическая обработка порошков и их смесей; эти влияния еще раньше исследовал Хюттиг [3].

Халлет [4] сообщает о сопротивлении коррозии порошковой бронзы, изготовленной из различных сортов порошка, в водных растворах различных кислот, щелочей и солей. Проведено сравнение с поведением компактных материалов в аналогичных условиях.

Разница в поведении порошковых и компактных (литых) материалов выявилась при воздействии на них едкого натра и серной кислоты; раньше подвергаются действию кислот порошковые материалы. Начальная скорость коррозии материалов обоих видов высока, однако у пористых материалов она быстро умень-

шается. Коррозия порошковых материалов в серной кислоте является особенно отчетливо с повышением ее концентрации. В азотной кислоте и растворе хлористого натрия порошковые материалы также ведут себя хуже компактных. Коррозия проявляется сильнее на порошковых материалах, изготовленных из грубых порошков.

Кеннеди [5] сообщает о высокоустойчивых спеченных сплавах на базе карбида хрома (83% Cr_3C_2 , 2% WC, 15% Ni). Этот исключительно износостойкий материал сохраняет металлический блеск даже после 750 час. обработки в 30%-ном соляном растворе. Стойкость этого сплава против серной кислоты в 30 раз выше стойкости нержавеющей стали и в 3 раза выше чистого карбида хрома; стойкость в азотной кислоте в 8 раз выше стойкости других карбидов и в 2 раза — нержавеющей стали. Указанный сплав устойчив также против воздействия лимонной и молочной кислот и в 15 раз лучше других карбидов сопротивляется эрозионному воздействию горячего пара. Учитывая такую высокую антикоррозионную стойкость, было предложено много практических применений указанного сплава в химической, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Кроме того, сплав на основе карбида хрома немагнитен и устойчив против окисления при нагреве на воздухе до 1000°. Его удельный вес вдвое ниже удельного веса карбида вольфрама; коэффициент линейного расширения близок к значению такого же коэффициента для стали.

Паттон [6] описывает аналогичные сплавы. Нужно подчеркнуть, что высокие свойства достигаются без участия в сплаве вольфрама и кобальта. Ряд данных о коррозионной стойкости твердых сплавов приводят Гиллеспи и Уоллейс [7] и Хиннюбер [8].

Кейль [9] сообщает об особых явлениях коррозии в вольфрамовых контактах. Жароупорный и коррозионноустойчивый вольфрам может при известных условиях под действием фенолсодержащих изоляционных материалов образовывать уже при комнатной температуре органические соединения. Продукты коррозии, образующиеся в процессе службы контакта (особенно при наличии влаги), приводят в дальнейшем к повреждениям. Эти продукты растворимы в воде и могут быть легко удалены. Отмеченное коррозионное воздействие может достигать большой силы в приборах, применяемых в тропических условиях, так как скорость реакции вольфрама и паров фенолсодержащих веществ повышается с температурой. При микроскопическом исследовании продуктов коррозии в темном поле они представляются в виде кристаллических штабиков или пластин. По их удалении на поверхности обнаруживаются отчетливые, как бы вытравленные следы.

Коррозионной стойкостью и окалиностойкостью титана, циркония, ниобия и тантала занимались Тейлор [10], Ги с сотрудниками [11], Франке [12], Молетт, Нельсон и Папп [13], Хиккман и Гульбрансен [14], Марион и Болдуин [15], Девис и Биркенэлл [16]. Исследовался главным образом компактный материал — литой и металлокерамический с соответствующей дополнительной обработкой, так что эти работы затрагивают порошковую металлургию лишь косвенно. Надо отметить, что независимо от способа изготовления (литой, металлокерамический) компактные материалы данного состава обладают одинаковым сопротивлением коррозии. Незначительные отклонения вызываются условиями производства исходных материалов.

КОРРОЗИЯ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ (ОКАЛИНООБРАЗОВАНИЕ)

Окалинообразование у порошковых материалов исследовали в первую очередь на твердых сплавах и тугоплавких металлах. Некоторые исследования имеют принципиальный характер и посвящены, в частности, механизму образования окалины. Поведение отдельных порошковых материалов описано в гл. XIII и XIV. Многочисленные данные содержатся в книге Киффера и Шварцкопфа «Твердые сплавы»¹.

Киффер и Кельбл [17] исследовали окалинообразование и механизм окисления высокотемпературных твердых сплавов, основываясь на физико-химических представлениях, относящихся к образованию окалины на металлах. Для получения прочно удерживающегося на металле слоя окисла (и тем самым хорошей окалиностойкости), кроме обычных условий, большое значение имеет возможно более низкое средство образующегося окисла и углерода. Описано окалинообразование сплавов TiC и TiC-WC с различной металлической связкой — Ni-Cr и Co-Cr. Эти сплавы показали исключительно высокую окалиностойкость, далеко перекрывающую ВК-твердые сплавы (вольфрамокобальтовые).

Существенно влияет на окалиностойкость металлическая связка. В то время как ВК-твердые сплавы при температуре ниже 1000° показали линейный характер процесса окисления, сплавы на базе титана или карбида титана обнаружили параболический (во времени) характер окисления. Образование в наружном слое жидкой фазы может улучшить стойкость против окисления; например линейный ход процесса может измениться на параболический. Резкое ухудшение стойкости против коррозии наблюдается при местном оплавлении поверхностного слоя.

При наличии пористого или рыхлого слоя в поверхностной пленке всегда наблюдается ускоренное окалинообразование. Мо-

¹ Перевод в Металлургиздате, 1957 г. *Прим. ред.*

лекулярный кислород легко проникает через пористый слой, и на границе металл — окалина происходят гетерогенные реакции (с кислородом). Если окисная пленка прочна и газонепроницаема, через нее возможно лишь перемещение ионов металла изнутри наружу (к границе окисел — воздух), и только здесь происходит соединение металла с кислородом. Так как в этом случае (реакции на границах фаз идут достаточно быстро) скорость процесса определяется скоростью диффузии ионов металла, то и наблюдается параболический закон.

Внешний вид и механизм окалинообразования у твердых сплавов в обоих случаях весьма различен и определяется тем, на какой границе поверхности раздела происходит собственно реакция. На рис. 71 схематически представлены оба крайних случая. На практике могут встретиться промежуточные случаи. Об окисленных твердых сплавах см. в гл. XIII.

Кинна и Рюдигер [18] также установили параболический ход процесса окисления твердых сплавов TiC-Co 82/18 и чистого титана в области температур 600—1000°. Исследование продуктов окисления показало, что внешний слой состоит из окислов кобальта (CoO и Co₃O₄), дальше вглубь обнаружен в основном TiO₂ с включениями металлического кобальта, выше 1000° найден также титанат кобальта (CoTiO₃). В табл. 17 приведены составы окисной пленки при различных температурах и разной длительности окисления. Тонкие слои были исследованы с помощью электронных лучей; более толстые — рентгенографически. Химический состав в соответствующих зонах определен микроаналитическим способом.

Строение окисной пленки можно объяснить, исходя из предположения, что рядом лежащие элементы структуры окислялись различными путями. Это следует уже из того, что окисление TiC мало, а кобальта — сильно зависит от парциального давления кислорода. Взяв за основу представление о вакансиях (в решетке продуктов окисления TiO₂, CoO и Co₃O₄), Кинна и Рюдигер заключили, что образование TiO₂ идет через миграцию ионов кислорода снаружи внутрь, а окислов кобальта — через миграцию ионов кобальта изнутри наружу. В зависимости от температуры и давления кислорода увеличение объема исходных кристаллов карбида может быть больше или меньше соответствующего роста кристаллов кобальта, так что может возникнуть взаимное «прорастание» (Überwucherungen) различных окислов.

Сходные составы слоя окалины обнаружили также Уайтман и Репко [19].

Весьма устойчивы против окисления твердые сплавы состава Cr₃C₂—Ni [5, 6]. Хиннюбер и Рюдигер [20] исследовали поведение этих сплавов и установили, что присадки карбида хрома

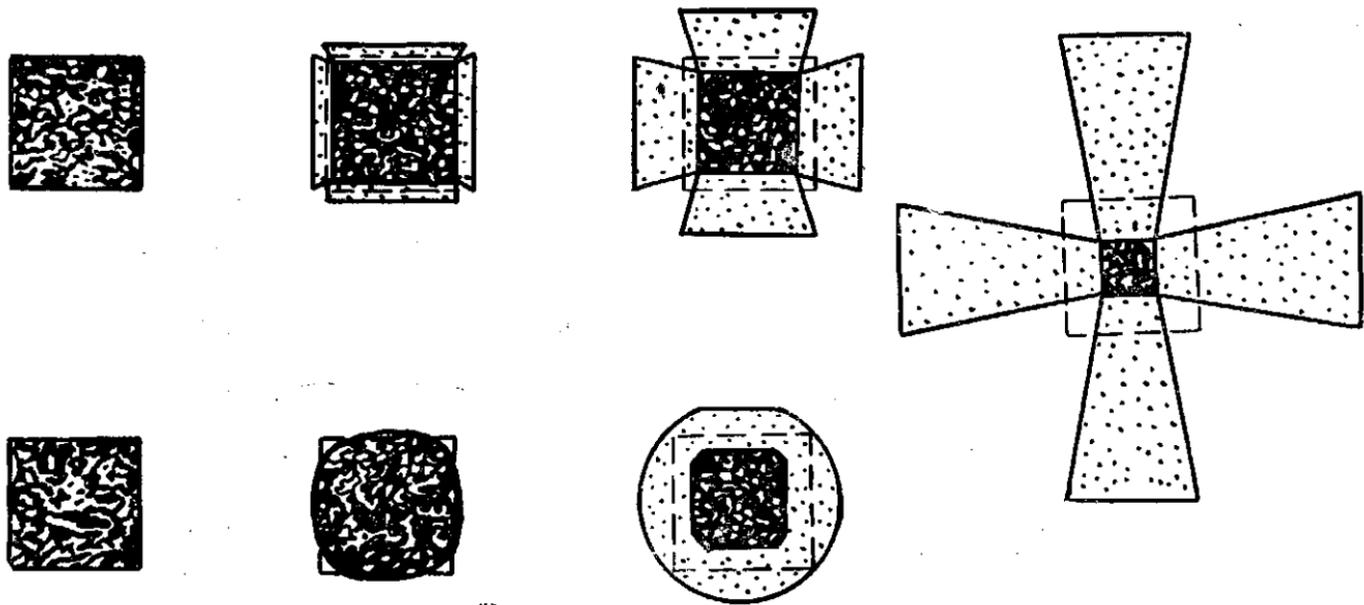


Рис. 71. Окисление твердых сплавов по линейному (верхний ряд) и параболическому (нижний ряд) законам (Киффер и Кельбл)

Таблица 17

Строение слоя окисления сплава Ti-Cr 82/18 * (Кинна и Рюдигер)

Температура, °C	Метод исследования	Длительность окисления							
		3 мин.	30 мин.	1 час	5 час.	10 час.	20 час.	40 час.	60 час.
350	Электронный			+	+	+			
	Рентгенографический **								
400	Электронный		+	+	+				
	Рентгенографический **								
500	Электронный		+	+			+		
	Рентгенографический **								
600	Электронный	+	+	+	+			+	
	Рентгенографический						●	●	●
650	Электронный		+						
700	»			+					
800	»			+					
	Рентгенографический						●	●	
900	Электронный ***								
	Рентгенографический		+	+					
1000	Электронный **								
	Рентгенографический						○, Δ		○, Δ
1300	Электронный ***								
	Рентгенографический				Δ, □				

- * Условные обозначения: + - Co_2O_3 ; ● - TiO_2 ; ○ - CoO ; Δ — включения кобальта в TiO_2 ; □ - CoTiO_3 .
 ** Слишком тонкий слой для рентгенографического определения.
 *** Слишком толстый слой для электронного метода.

в количестве более 8% к ВК- и ТК-твердым сплавам (титано-вольфрамокобальтовые) существенно улучшает их окислительную стойкость (рис. 72). Аналогично влияют карбиды тантала и ниобия, в то время как карбиды молибдена (Mo_2C) и ванадия (VC) сильно ухудшают окислительную стойкость этих сплавов (рис. 73).

Влияние присадок разъясняется на основе теоретических представлений Вагнера и Хауфе [21], согласно которым решающее значение для окислообразования имеют посторонние ионы, попадающие в основную решетку с вакансиями. Улучшение окислительной стойкости, по Хауфе, наступает тогда, когда «число переноса» (Überführungszahl) снижается, т. е. когда число вакансий уменьшается («число переноса» определяет скорость миграции). Теоретические положения Хиннюбера и Рюдигера, основанные на модели Хауфе, не объясняют, однако, все известные экспериментальные результаты.

Редмонд и Смит [22] установили, что сложные карбиды (твердые растворы карбидов) обладают лучшей окалиностойкостью, чем простые. Ряд работ об окислении карбидных твердых сплавов опубликовали Уайтман и Репко [19], Миткальф [23], Зендфорд [24] и Хинньюбер [25].

В гл. XIV приведены данные об окалиностойкости силицидов, боридов и нитридов переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов, особенно об окалиностойкости дисилицида молибдена.

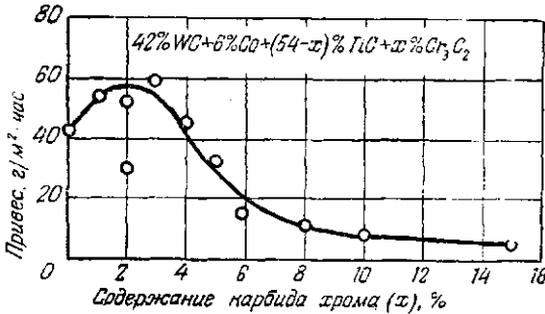


Рис. 72. Влияние присадок карбида хрома на окалиностойкость ТК-твердых сплавов при 1000° (Кинна и Рюдигер)

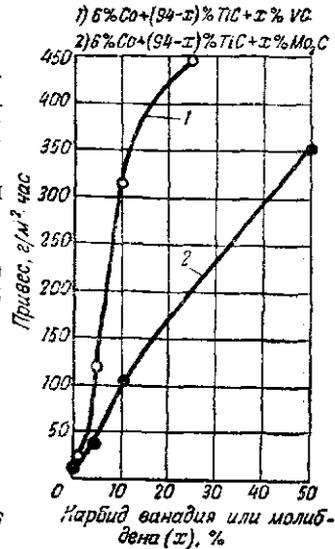


Рис. 73. Влияние присадок карбидов ванадия или молибдена на окалиностойкость сплавов ТК (Кинна и Рюдигер)

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Проблемой защиты от коррозии порошковых материалов начали заниматься лишь в последнее время; поверхностная обработка пористых материалов представляет большие трудности.

Некоторые общие вопросы защиты от коррозии порошковых материалов рассматривает Грубитш [2]. Снижение скорости коррозии может быть достигнуто в числе прочих следующими путями:

- 1) уменьшением эффективной поверхности;
- 2) снижением числа локальных элементов, образующих гальванопары;
- 3) повышением водородного перенапряжения;
- 4) увеличением анодного потенциала;
- 5) повышением сопротивления локальных элементов;
- 6) уменьшением концентрации деполаризаторов.

К первому пункту относятся окраска, покрытия эмалями, фосфатирование, электролитические покрытия, шоопирование и об-

работка паром. Каждый такой вид обработки пригоден лишь для материалов определенной пористости. В частности, фосфатирование и гальванизацию можно, по Грубитшу, применять лишь при пористости менее 10%, так как следует опасаться коррозии за счет проникновения жидкости внутрь изделия.

Для выполнения требования п. 2 необходимо стремиться к максимальной чистоте применяемых материалов. К примеру, металлокерамические детали, изготовленные из дистиллированного магния, значительно более устойчивы против коррозии, чем изготовленные из литого металла.

Упомянутое в п. 4 повышение анодного потенциала может быть достигнуто легированием железа. Однако прессование легированных порошков (по Грубитшу) представляет трудности и в последнее время редко встречается. Это затруднение можно обойти, прессуя и спекая нелегированные порошки и проводя в заключительной стадии диффузионное (поверхностное) легирование, например хромирование. Такие методы можно применять и для легирования кремнием или титаном; они представляют для порошковой металлургии большой интерес.

Факторы, упомянутые в п. п. 3, 5 и 6, можно использовать, регулируя коррозионную среду (например, применяя ингибиторы).

В работе [27] сообщается о фосфатировании спеченного железа (пористость не более 10%). При соблюдении определенных условий — состав и температура ванны, способ промывки, температура и длительность сушки — можно получить результаты не хуже, чем для компактных металлов.

Шоу, Кнопф и Кларк [28] дают обзор проблемы электроплакирования спеченных и неспеченных порошковых деталей. Они различают три группы таких деталей: пористые, плотные и полупористые.

Высокопористые изделия не могут быть защищены от коррозии поверхностной обработкой или электроплакированием. Изделия такого рода, предназначенные для работы в средах, вызывающих коррозию, следует готовить спеканием соответствующего коррозионноустойчивого порошка. Попытки плакировать пористые тела приводят лишь к ухудшению их проницаемости.

Порошковые материалы второй группы подвергают обычному электролитическому покрытию; технология этого процесса ничем не отличается от технологии обработки обычных компактных материалов.

Порошковые материалы третьей группы содержат поры как на поверхности, так и внутри изделия; относительная плотность таких материалов обычно 0,85—0,95. Об их обработке сообщают Кузмик [29], Грехем, Пинкертон, Андерсон и Рейнгард [30]. Необходимо тщательно следить, чтобы в порах не оставался электролит во избежание в дальнейшем точечной и внутренней кор-

розии. Другое затруднение — получение на таких материалах однородного покрытия. При гальванической обработке поры могут либо закрыться, либо вплыть часть электролита, которую необходимо в дальнейшем удалить. Кузник рекомендует три



Рис. 74. Микроструктура брикетов порошка железа, предварительно спеченных, электролитически никелированных на глубину 0,025 мм и окончательно спеченных при 1100° в течение 10 (а) и 30 мин. (б). $\times 400$ (Кузник)

способа предохранения деталей от действия остатков электролита:

а) электролитическое покрытие неспеченных брикетов, промывка, нейтрализация и обычное заключительное спекание;

б) кратковременное предварительное спекание брикетов, далее покрытие, промывка и спекание (рис. 74);

в) электролитическое покрытие спеченных изделий, промывка, нейтрализация и заключительный кратковременный нагрев для удаления остатков солей из пор путем испарения.

Грехем с сотрудниками описали методы покрытий с предшествующим механическим уплотнением поверхности изделий. До покрытия никелем или никель-хромом на измерительные детали после механического «закрытия» поверхностных пор наносили слой меди. Далее повторяли механическую обработку и проводили никелирование или хромирование с промежуточной промывкой и нейтрализацией.

В общем можно сказать, что технологию электролитического покрытия пористых порошковых материалов нужно подбирать в каждом отдельном случае. Не всегда легко получить безупречное покрытие; стоимость предварительной и последующей обработки часто также высока. По этим причинам подобные методы можно применять только в особых случаях. Дальнейшее усовершенствование процесса должно заключаться в упрощении предварительной и последующей обработки при сохранении хорошего качества покрытия и предупреждения коррозии.

Улучшение окислительной стойкости порошковых материалов имеет значение прежде всего для жаростойких твердых сплавов. Кроме изменения состава этих сплавов (см. стр. 225—229), в последние годы удалось получить особо окислительстойкие покрытия, прежде всего силициды (см. гл. XIV).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner, C. In: *Handbuch der Metallphysik* 1/2. Leipzig, Herausgeber G. Masing, 1935—1941, S. 132.
2. Grubitsch, H.—*Werkstoffe und Korrosion*, 1950, Bd I, S. 89—93.
3. Hüttig, G. F.—*Kolloid-Z.*, 1941, Bd 97, S. 281—300; 1942, Bd 98, S. 6—33, 263—86.
4. Hallet, M. M.—*J. Soc. Chem. Ind.*, 1948, v. 67, p. 57—61.
5. Kennedy, J. D.—*Steel*, 1952, Bd 131, S. 92—94.
6. Patton, W. G.—*Iron Age*, 1951, Bd 168, S. 57.
7. Gillespie, J. S., Wallace, J. L.—*Steel*, 1952, v. 130, p. 84.
8. Hinüber, J.—*Ztg VDI*, 1950, Bd 92, S. 111—17.
9. Keil, A.—*Werkstoffe und Korrosion*, 1952, Bd 3, S. 263—65.
10. Taylor, D. F.—*Ind. Engng Chem.*, 1950, v. 42, p. 639.
11. Gee, E. A., Golden, L. B., Lusby, W. E.—*Ind. Engng Chem.*, 1949, v. 41, p. 1668—73.
12. Franke, E.—*Werkstoffe und Korrosion*, 1950, Bd I, S. 136—43, 171—78, 305—08, 343—57; 1951, Bd 2, S. 68—71, 95—101.
13. Mallet, M. W., Nelson, H. R., Papp, C. A.—*Corros. Abstrs.* (Houston), 1953, v. 9, Heft 9, p. 28—30.
14. Hickmann, J. W., Gulbransen, E. A.—*Analyt. Chem.*, 1948, v. 20, p. 158—65.
15. Morton, P. H., Baldwin, W. A.—*Trans. Amer. Soc. Metals*, 1952, v. 44, p. 1004—29.
16. Davies, M. H., Birchenall, C. H.—*J. Metals* (Trans. AIME), 1951, v. 3, p. 877—80.

17. Kieffer, R., Kölbl, F.—Z. anorgan und allgem. Chem., 1950, Bd 262, S. 229—47.
18. Kinna, W., Rüdiger, O.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, Bd 24, S. 535—42.
19. Whiteman, M. J., Repko, J. A. NACA, Techn. Not. № 1914, 1949.
20. Hinnüber, J., Rüdiger, O. — Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, Bd 24, S. 267—74.
21. Hauffe, K.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, Bd 24, S. 161—71.
22. Redmont, J. C., Smith, E. N.—J. Metals (Trans. AIME), 1949, v. 185, p. 987—93.
23. Metcalfe, A. G.—Metal Treatm., and Drop Forging, 1946, v. 13, p. 127—33.
24. Sandfort, E. J.—Alloy Metals Rev., 1949, v. 7, p. 2—12.
25. Hinnüber, J.—Maschinenmarkt, 1949, Bd 55, S. 38—40.
26. Kieffer, R., Cerwenka, E. — Z. Metallkunde, 1952, Bd 43, S. 101—05.
27. Anonym—Metalloberfläche, 1948, Bd 2, S. 173—74.
28. Shaw, J. D., Knopp, W. V., Clark, C. L.—Metal Finishing, 1951, p. 56—58.
29. Kuzmick, J. F.—Mater. and Methods, 1950, p. 55.
30. Graham, A. K., Pinkerton, H. L., Anderson, E. A., Reihardt, C. E.—Plating, 1949, VII.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Ф. ШЕРНИКАУ

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Японским ученым [8] детально исследована работа вихревой мельницы специальной конструкции. Схема мельницы и принцип ее работы показаны на рис. 75. Внутри барабана расположен винт с левой и правой спиралью и вырезами, способствующий лучшему перемешиванию порошка. Внизу винт касается стенки барабана; привод осуществлен от мотора 0,7 кв.

При вращении винта частицы порошка, находящегося на дне барабана, увлекаются спиралью от боковых стенок к центру и по направлению друг к другу. При окружной скорости винта около 17 м/сек скорость горизонтального смещения составляет около 0,66 м/сек. При столкновении частицы раскалываются и измельчаются.

В вихревой мельнице подобного типа можно измельчать чугун, медь, серебро, кадмий, олово, свинец и некоторые медные сплавы (например, с 4% цинка, 2,6% алюминия и 0,3% магния). В качестве шихты служит стружка шириной около 5 мм, толщиной 0,7 мм.

По данным о вновь образованной поверхности (так называемый принцип Риттингера), была определена работа измельчения. Предположено, что частицы имеют форму куба с ребром, равным среднему значению размера отверстий двух смежных сит (a_{cp}). Были использованы сита от 1000 до 90 000 отверстий на квадратный сантиметр. Работу измельчения рассчитывали по формуле¹:

$$A = 6 \sum_{10}^{300} \frac{v_{нас}}{a_{cp}} \cdot \frac{G}{g},$$

где a_{cp} — средний размер отверстия двух смежных сит;

$v_{нас}$ — насыпной объем порошка;

G — общий вес порошка;

g — вес порошка, находящегося между двух сит.

¹ Пределы суммирования предусматривают размеры сит в мешах. *Прим. ред.*

Для очень малых частиц (менее 0,05 мм), в частности для чугуна и свинца, расчет по этой формуле дает неточные результаты. В этом случае в качестве основы расчета был принят средний размер частиц 0,044 мм.

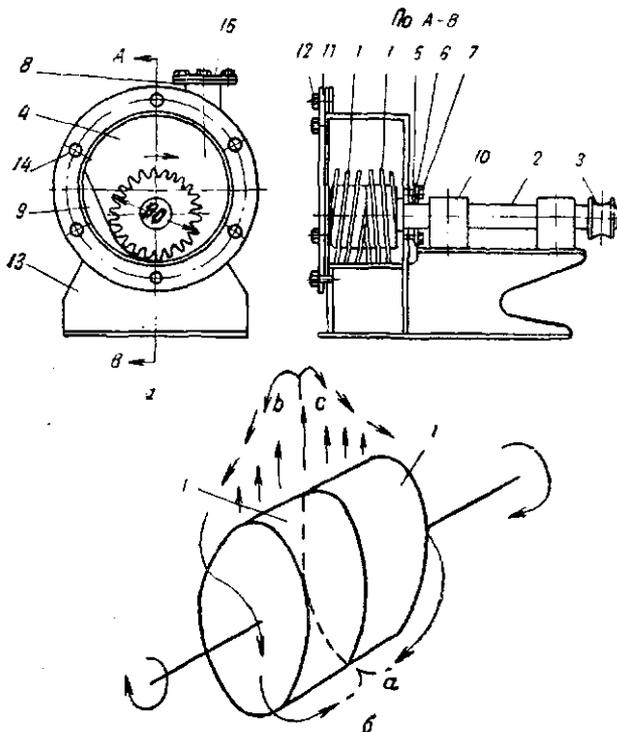
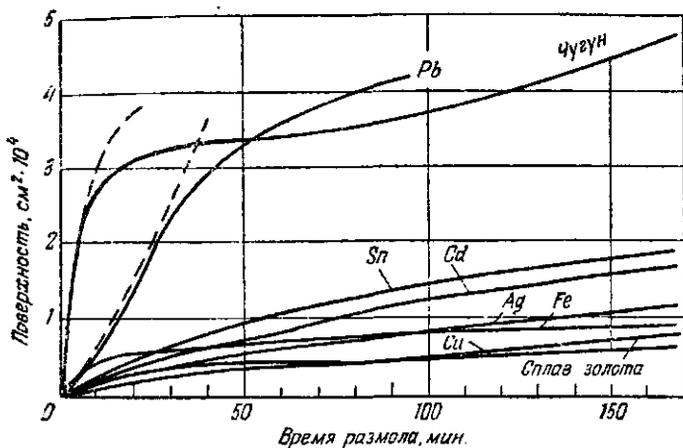


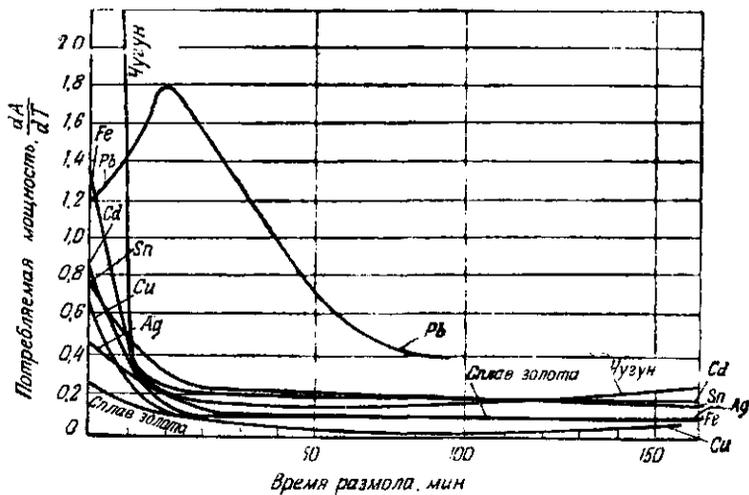
Рис. 75. Мельница для размолва порошков (Окамура, Инагаки и Матсуда):

a — конструкция; *b* — принципиальная схема работы мельницы; 1 — винт особой конструкции; 2 — приводной вал; 3 — ременный шкив; 4 — барабан; 5, 6 — уплотнения; 7, 12 — винты; 8, 15 — впускное отверстие и крышка; 9 — направляющая; 10 — подшипник; 11 — крышка; 13 — опора; 14 — отверстия для болтов

На основе экспериментальных и расчетных данных были установлены зависимости между работой измельчения, ее длительностью, конечным размером частиц и зернистостью. На рис. 76, *a* показано увеличение поверхности порошков, а на рис. 76, *b* — расходуемая мощность в зависимости от длительности измельчения. Начальный угол наклона кривых является мерой концентрации (в крупных частицах) разрушающих напряжений, облегчающих измельчение (так называемый начальный эффект размолва). Горизонтальный ход кривых объясняется по-



a



б

Рис. 76. Влияние длительности размола на величину вновь образованной поверхности (а) и расходуемую мощность (б) (Окамура, Инагаки и Матсуда)

вышением сопротивления деформации из-за наклепа соударяющихся частиц порошка. На определенной стадии наклепа новые удары приводят к раскалыванию частиц (так называемый контактный эффект). Резкое увеличение расходуемой мощности в начальной стадии измельчения свинца с исходными плоскими частицами объясняется затратой энергии на сфероидизацию частиц.

С течением времени размеры частиц уменьшаются, а общая контактная поверхность (и число соударений) — увеличивается. Соответственно возрастает роль трения и общий процесс измельчения усиливается. Измельчение порошков меди, серебра и чугуна происходит одинаково (рис. 77). Обнаружено, что для исследованных металлов, за исключением свинца, при размоле получают порошки с частицами определенных размеров. Из чугуна, например, получается порошок в основном с размерами частиц от 0,23 до 0,1 мм.

В работах [1—4] описаны методы получения порошков восстановлением железных руд. Обобщение промышленных способов получения металлических порошков дано в работах [5—7].

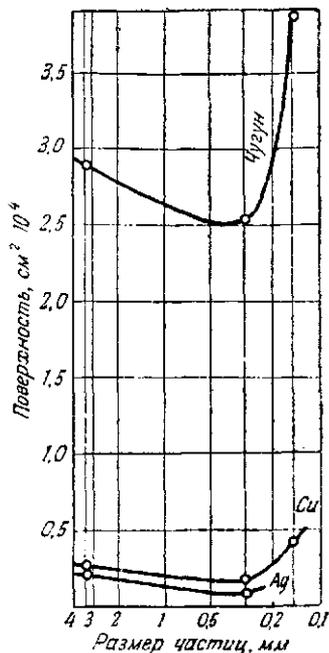


Рис. 77. Образование новой поверхности при размоле в зависимости от размеров исходных частиц (Окамура, Инагаки и Матсуда)

УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРЕССОВАНИЯ

Оборудование, применяемое в настоящее время для холодного прессования, подробно описано Кроллем [9].

В работах [10, 11] рассмотрены способы прессования и прессы для изготовления сложных деталей (рис. 78) в один прием с применением комбинированных (составных) пуансонов. Имеются сведения о прессовании в профилированных резиновых матрицах [12].

Для прессования массовых деталей рекомендуют матрицы из твердых сплавов на основе карбида вольфрама [17]. Такие матрицы должны быть тщательно изготовлены, иметь полированную рабочую поверхность и небольшие зазоры между трущимися частями. Отсутствие дефектов на рабочих поверхностях и приме-

нение смазки обеспечивают съем до 20 миллионов брикетов с одной пресс-формы.

Сообщают об использовании электрического метода определения напряжений и снятия осциллограмм при статических и динамических испытаниях механических прессов [18].

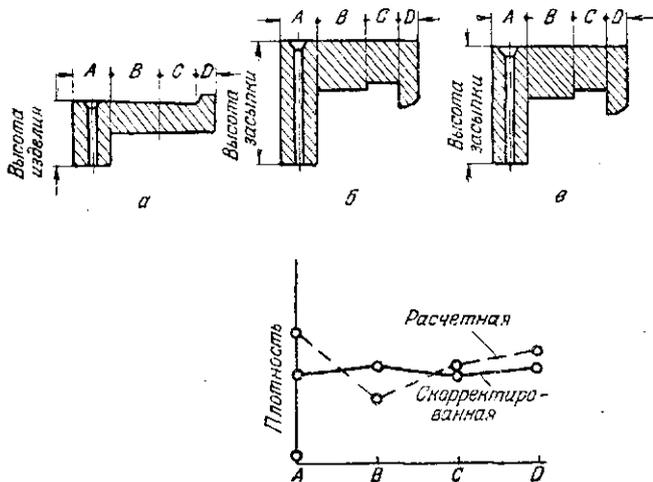


Рис. 78. Плотность в различных зонах изделия в зависимости от высоты засыпки (порошок железа получен методом распыления, степень обжатия 2) (Зильберайзен):

a — изделие: $A = 22$ мм; $B = 8,5$, $C = 7,5$, $D = 12$ мм; *б* — расчетная высота засыпки: $A = 44$ мм, $B = 17$, $C = 15$, $D = 24$ мм; *в* — скорректированная высота засыпки: $A = 42,5$ мм, $B = 18,1$, $C = 14,8$, $D = 23,6$ мм

В последнее время стали широко применять гидростатическое прессование. Эскиз приспособления для такого прессования показан на рис. 79. Камера для прессования состоит из внутреннего массивного стального блока, изготовленного из высоколегированной стали и запрессованного в обойму из малоуглеродистой стали. Прессование ведут в резиновой оболочке при давлениях до 8 т/см^2 .

Аналогичный метод был использован для получения жаростойких порошковых материалов [13]. Исходную смесь порошков после предварительного уплотнения измельчали и затем прессовали гидростатически в стержни при давлении около $2,5 \text{ т/см}^2$.

Камера для гидростатического прессования показана на рис. 80. Цилиндр и другие детали изготовлены из инструментальной стали (твердость $50 R_c$, предел текучести 160 кг/мм^2). Подвижные детали имеют зазор от $0,08$ до $0,13$ мм. В установке используют смесь воды и масла. На рис. 81 показана матрица,

применяемая для гидростатического прессования. Она состоит из латунной трубы диаметром 22 мм, длиной 330 мм. В трубе на равном расстоянии друг от друга высверлены отверстия диаметром 6,35 мм. В латунную трубу плотно вложена резиновая

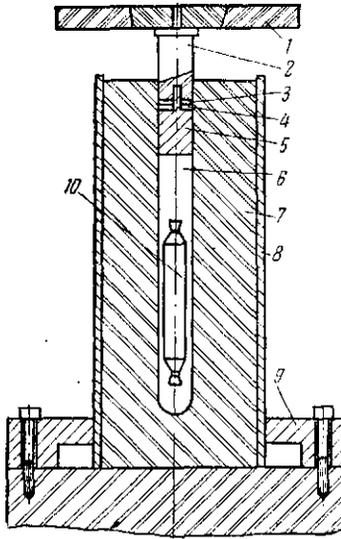


Рис. 79. Установка для гидростатического прессования керамических и металлических порошков (Кошуба и Ставролакис):

1 — верхняя пластина; 2 — верхний поршень; 3 — стальная прокладка; 4 — прокладка из неопрена; 5 — нижний поршень; 6 — сжимаемая жидкость; 7 — матрица; 8 — предохранительная обшивка; 9 — зажимная пластина; 10 — образец в закрытой резиновой оболочке

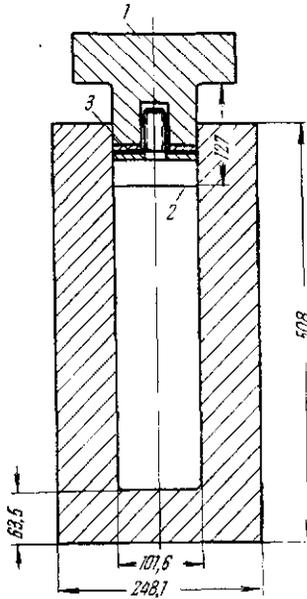


Рис. 80. Камера для гидростатического прессования. 1 — пуансон; 2 — поршень; 3 — неопреновое уплотнение (между двух стальных прокладок) (Блэкборн и Шевлин)

трубка (латекс). С одной стороны труба закрывается фасонной, с другой — цилиндрической резиновыми пробками. При помощи инжекторной иглы, проходящей через фасонную пробку, из трубы до прессования выкачивают воздух.

На рис. 82 показана одна из установок для горячего прессования мощностью 100 кв [12]. Смесь порошков засыпают в графитовую пресс-форму и прессуют в горячем состоянии графитовыми же пуансонами. Два горизонтальных пуансона передают усилие в 50 т, создавая удельное давление 140—350 кг/см². Мат-

рица находится в графитовой трубе диаметром примерно 250 мм; нагрев производится токами высокой частоты. Пространство внутри матрицы заполняется защитным газом. Если в смеси порошков имеются такие металлы как титан, хром или молибден,

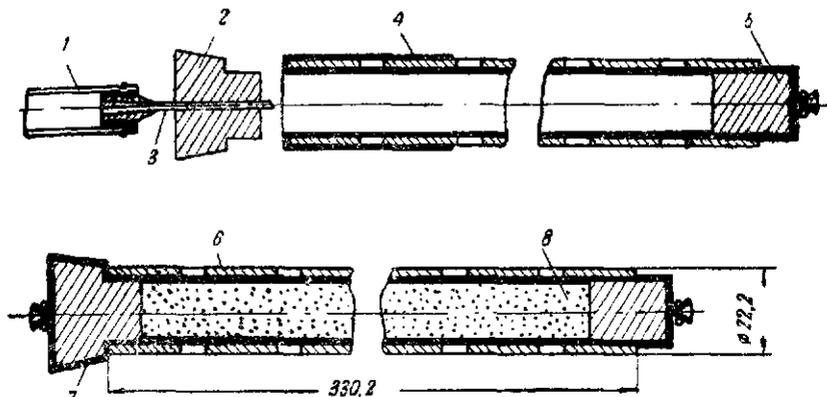


Рис. 81. Схематический эскиз матрицы (трубки) для гидростатического прессования цилиндрических образцов. Вверху — трубка открыта для заполнения порошком; внизу — трубка собрана для прессования: 1 — резиновая оболочка; 2, 5 — резиновые пробки (стопоры); 3 — инжекторная игла для откачки воздуха из трубки; 4, 7 — резиновые оболочки 31,75 мм; 6 — отверстия дном. 6,35 мм в латунной трубке дном. 22,0 мм; 8 — порошок

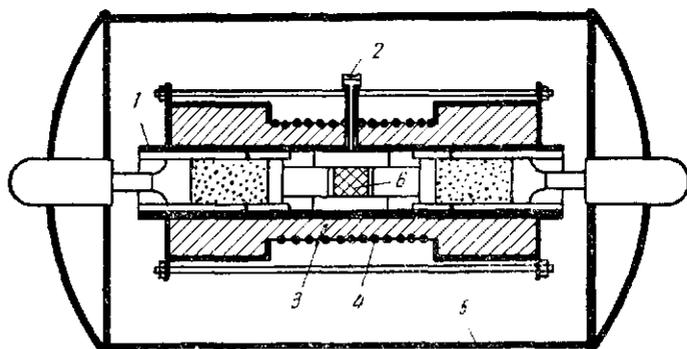


Рис. 82. Разрез печи и установки для горячего прессования керметов:

1 — графитовая труба; 2 — глазок; 3 — огнеупорная футеровка; 4 — индуктор (катушка); 5 — кожух; 6 — образец (Кожуба и Ставролакс)

то в качестве защитной атмосферы необходимо применять газы, не содержащие углерода. В случае присутствия в смеси карбида бериллия (Be_2C) в качестве защитной атмосферы применяются водород, аргон или гелий. Это необходимо для предотвращения

поглощения азота при температурах, когда возможна такая реакция. На практике оправдала себя облицовка матриц молибденом, титаном или вольфрамом.

В работе [14] исследовано влияние давления, температуры и времени на процесс горячего прессования. На рис. 83 приведен эскиз использованной графитовой матрицы (диаметром 150 и 300 мм). Вставленная внутрь матрицы стальная втулка образует направляющие поверхности для движения пуансона. Между ним и внутренней стенкой матрицы предусмотрен зазор. Для предотвращения реакции между графитовым пуансоном и обрабатываемым порошком бериллия пуансоны хромировали, применяя медноникелевый подслои. Аустенитная нержавеющая сталь не дает положительных результатов.

Незащищенная стальная футеровка оплавляется из-за образования при 1130° эвтектики Fe-C или, возможно, еще более легкоплавкой тройной эвтектики Fe-C-Be. Лучшие результаты дает жаропрочная сталь или сплав инконель, покрытые тугоплавким стеклом. Нагрев пресс-формы до температуры плавления

стекла создает хорошее сцепление стекла со сталью. Для небольших матриц при изготовлении пуансонов из низкоуглеродистой стали можно не применять стальные втулки.

Нагревательная катушка отделена от графитовой матрицы кварцевой трубкой; это устраняет образование электрической дуги и уменьшает теплоизлучение. Давление передается через верхний пуансон. Температуру прессования измеряют термопа-

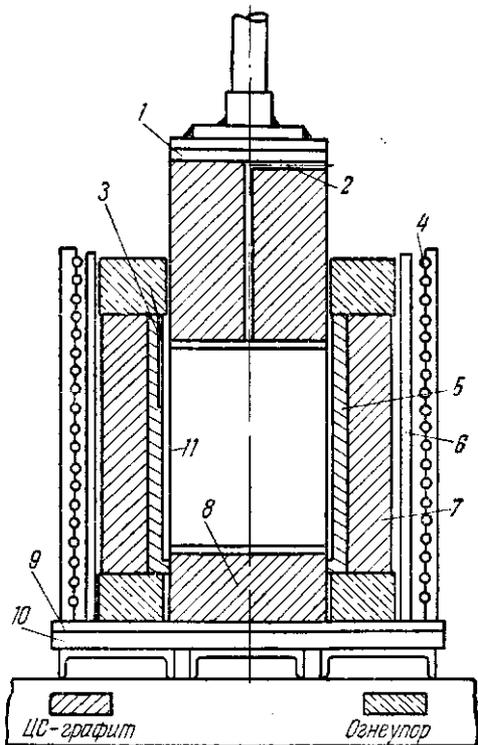


Рис. 83. Установка для горячего прессования образцов бериллия диам. 152 и 304 мм (Зейболдт, Франдсен и Линсмайер):

1, 9 — прокладки; 2, 3 — термопары; 4 — индукционная катушка; 5 — графитовая втулка; 6 — кварцевая трубка; 7 — матрица; 8 — нижний пуансон; 10 — лист котельного железа 25,4 мм; 11 — стальная втулка

рами на прессующей поверхности верхнего пуансона и у стенки матрицы. Температура стенки матрицы регулируется автоматически, однако достаточно и ручного регулирования. Для уменьшения потерь бериллия зазоры в стальной футеровке и пространство между матрицей и нижним пуансоном заполняют глинозёмистым цементом.

Примерно после 100 мин. нагрева температура внутренней стенки матрицы достигает 1100° , а пуансона — около 1000° .

В процессе прессования давление повышают от 10 кг/см^2 (при 500°) до $50\text{--}70 \text{ кг/см}^2$ (при 1000°), затем дают выдержку в течение 30—45 мин.

Из трех существенных факторов процесса — давление, температура, время — наибольшее значение имеет температура. Скорость нагрева менее важна, но все же рекомендуется быстрый нагрев. В табл. 18 приведены некоторые результаты, полученные при прессовании в малой матрице (всего 55 опытов). Эксперименты с большой матрицей (брикеты весом более 13,5 кг) не дали положительных результатов.

Таблица 18

Режим прессования и удельный вес бериллия, полученного горячим прессованием в матрице диаметром 63,5 мм [14]

Режим прессования			Удельный вес г/см ³
давление, кг/см ²	температура нагрева °С	выдержка, мин.	
35,1	960	30	1,64
	980	45	1,66
	1000	30	1,68
	1050	15	1,60
	1075	90	1,64
	1100	15	1,87
	1115	30	1,83
52,7	915	25	1,39
	1020	30	1,46
	1075	30	1,85
	1098	7,5	1,70
	1125	30	1,84
70,3	900	30	1,40
	1030	30	1,71
	1075	30	1,85
	1095	30	1,87
	1100	30	1,83
	1104	30	1,87

Новое направление в развитии способов прессования в порошковой металлургии — применение вибраций [15]. При частоте вибрации 5000 в минуту получают брикеты с равномерной плотностью. Однако применение вибрационного прессования ограничено пока лабораторными опытами.

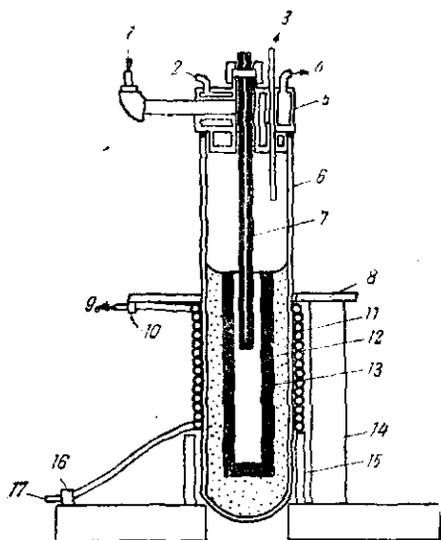


Рис. 84. Индукционная печь (Уэлз):

1 — впуск защитного газа; 2, 17 — впуск охлаждающей воды; 3 — выпуск защитного газа; 4, 9 — выпуск охлаждающей воды; 5 — крышка; 6 — кварцевая труба; 7 — смотровая трубка; 8 — направляющее кольцо; 10, 16 — затворы; 11 — катушка; 12 — сажа; 13 — графитовый тигель; 14 — стойка; 15 — направляющие манжеты; 16 — присоединительная клемма; 17 — ввод холодной воды

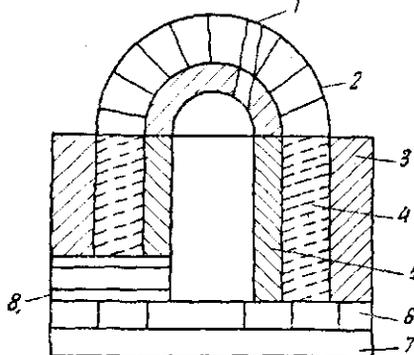
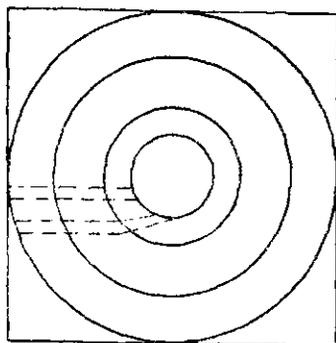


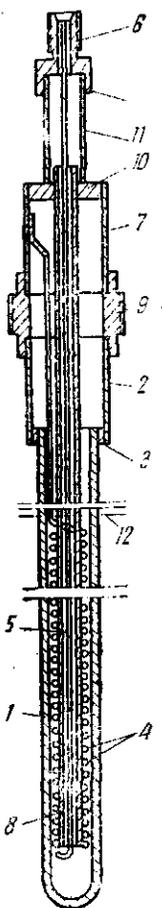
Рис. 85. Кислородно-ацетиленовая печь (Дувец, Одедл и Тейлор):

1 — отверстие для термопары; 2 — цилиндрическая крышка; 3 — асбест; 4, 7 — окись алюминия; 5 — окись циркония; 6 — карбид кремния; 8 — водоохлаждаемая горелка

Линдсберг [16] сообщает о разработанном в Швеции центробежном методе получения деталей из порошков, главным образом для получения изделий из карбида вольфрама равномерной плотности. Получаемые брикеты не требуют дополнительной обработки. Возможность применения центробежного прессования пока ограничена малыми удельными давлениями прессования (~3,0 кг/мм²).

ПЕЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

В настоящее время при получении порошковых материалов используют все более высокие температуры спекания. На рис. 84 показана индукционная печь для спекания композиций MgO—



TiC в атмосфере гелия [19]. Она состоит из графитового тигля, находящегося в кварцевом сосуде в засыпке из сажи. Индуктор — охлаждаемая водой катушка. Через водоохлаждаемую крышку проходит графитовая смотровая труба, которая позволяет измерять температуру оптическим способом, не опасаясь искажений за счет печных газов. Защитная среда — гелий, очищенный от примесей, для чего его пропускают через нагретую стружку кальция, сосуд с пятиокисью фосфора и стеклянную вату.

Для обжига окиси бериллия при 1500—2000° предложена печь, которая нагревается кислородно-ацетиленовой горелкой, охлаждаемой водой [20]. Три огнеупорные изоляционные оболочки образуют рабочее пространство диаметром около 200 мм, высотой 380 мм (рис. 85).

Рис. 86. «Стратитовый» нагреватель (Шварцкофф и Левин):

1 — газонепроницаемая муллитовая трубка укреплена в металлической трубе 2 и изолирована стеклянным кольцом 3; 4 — нагреватель, соединен одним концом проволокой 5 с клеммой 6, другим приварен к трубке 7 с муфтой 9; 8 — трубка из окиси алюминия изолирует проволоку 5; трубки 7, 11 соединены стеклянным кольцом 10; щель между трубкой 11 и клеммой 6 используется для откачки воздуха, заливая ее затем легкоплавким сплавом; в работе вакуум поддерживают с помощью циркониевого геттера. Зона нагрета простирается от уровня 12 до дна трубки 1

Конструкции новых промышленных высокотемпературных муфельных и проходных печей с молибденовыми нагревателями описаны Киффером и Наттером [21].

Разновидностью разработанного Шварцкоффом стратит-элемента [22] является вакуумный нагревательный элемент для температур до 1500° [23]. Этот элемент состоит из молибденового проводника, защищенного от внешней среды муллитовой трубкой (рис. 86). Он может работать при 1500° от 500 до 800 час. до образования пор в муллитовой трубе. При экспериментальном

определении срока службы такого элемента при 1300° не было обнаружено никаких нарушений в работе даже после 18 месяцев эксплуатации ежедневно в течение 16 час.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gottschalk, V. H. Bur. Mines, Inform. Circ. 7473, 1948.
2. Johnston, T. L., Mahan, W. M. Bur. Mines. Rept. Invest., 4376, 1948.
3. Gottschalk, V. H., Beebe, E. S., Cole, R. S. Bur. Mines Rept. Invest., 4271, 1948.
4. Luyken, W., Kirchberg, H.—Arch. Metallkunde, 1947, Bd I, S. 335—45.
5. Bernstorff, H.—Arch. Metallkunde, 1948, Bd 2, S. 289—95.
6. Buchholtz, H.—Stahl und Eisen, 1949, Bd 69, S. 247—56.
7. Wirth, W. Aus Wancke, K. Einführung in die Pulvermetallurgie. Auseinst. T. H. Graz, 1949, S. 34—54.
8. Okamura, T., Inagaki, K., Masuda, Y.—Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. A, 1950, v. 2, № 2, p. 361—69.
9. Krall, F. Aus Wancke, K. Einführung in die Pulvermetallurgie. Graz, Auseinst. T. H., 1949, S. 55—83.
10. Silbereisen, H.—Arch. Metallkunde, 1948, Bd 2, S. 301—05.
11. Silbereisen, H.—Z. Metallkunde, 1949, Bd 40, S. 66—67.
12. Koshuba, W. J., Siavrolakis, J. A.—Iron Age, 1951, v. 168, № 22, p. 77—80; № 23, p. 154—58.
13. Blackburn, A. E., Shevlin, T. S.—J. Amer. Ceram. Soc., v. 34, № 11, p. 327—31.
14. Seyboldt, A. U., Frandsen, J. P., Linsmayer, R. M.—Steel, 1950, v. 126, № 13, p. 71—74, 96.
15. Schwarzkopf, P.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, № 2, p. 28—56.
16. Lindberg, R. C.—Mater. and Methods, 1954, v. 39, № 4, p. 86—87.
17. Gleszer, K. M.—Precis. Metal Moldg., 1952, p. 31, 74—77.
18. Brewer, G.—Iron Age, 1948, v. 161, № 3, p. 66.
19. Ueltz, H. F.—J. Amer. Ceram. Soc., v. 33, № 11, p. 340—44.
20. Duwez, P., Odell, F., Taylor, J. L.—J. Amer. Ceram. Soc., v. 32, № 1, S. p. 1—9.
21. Kieffer, R., Natter, B.—Radex Rundschau, 1948, S. 49—56.
22. Schwarzkopf, P. Powder metallurgy—its physics and production. New York, The Macmillan Company, 1947, p. 67.
23. Lewin, G. S. In: Proc. Inst. Radio Engrs and Waves Elektrons, 1947, v. 35, p. 494.

Глава VIII

ЖЕЛЕЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Ф. АЙЗЕНКОЛЬБ

ПРОИЗВОДСТВО И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Из работ общего характера, посвященных технологии получения железных материалов и их применению, следует прежде всего назвать сообщение Тиммербейля и Гуммеля [I], обратившее внимание широкого круга читателей на преимущества порошковой металлургии.

В августе 1947 г. отраслевое объединение «Порошковая металлургия» издало предварительные технические условия поставки железного порошка для производства массовых деталей. Эти технические условия включали химический и ситовый анализы, насыпной вес и вес утряски.

Представляет интерес промышленное производство стали непосредственно из губчатого железного порошка, которое позволило бы получать сталь не в доменных печах. Однако известные до последнего времени способы требуют еще дополнительной разработки.

Производство и обработка прессованных изделий являются главными стадиями изготовления изделий. В сообщении [II] рассматривается влияние размеров частиц, давления прессования и обработки смесей порошков на свойства изделий; подробно описано оборудование для прессования, способы прессования и процессы спекания.

По составу спеченные железные материалы разделяют на материалы без присадок и с небольшими присадками, например свинца и меди. Кроме того, эти материалы подразделяют на три группы по плотности:

- 1) с плотностью ниже $5,5 \text{ г/см}^3$ и прочностью при растяжении $3-7 \text{ кг/мм}^2$.
- 2) с плотностью $5,5-6,5 \text{ г/см}^3$ и прочностью $7-15 \text{ кг/мм}^2$;
- 3) с плотностью выше $6,5 \text{ г/см}^3$ и прочностью более 15 кг/мм^2 .

Удлинение для всех трех групп колеблется в пределах от 2 до 10%. Тиммербейль и Гуммель приводят далее данные о свариваемости и обработке резанием. Такую обработку порошковых

деталей лучше всего производить твердым сплавом марки S1*. Сообщение заканчивается многочисленными примерами использования материалов, спеченных из железного порошка, и сведениями о его применении. Оно очень полезно для подробного ознакомления с этой областью техники.

Обобщающие сведения о состоянии железокерамики дает также Бенесовский [2]. Три обстоятельства оправдывают применение железокерамики: пористость и пластичность спеченного железа, его особые физические и химические свойства и, наконец, технические и экономические причины. Автор подробно описал процессы производства, привел примеры спеченных стальных и железных деталей, дал многочисленные таблицы механических и технологических свойств, сравнивая спеченную и литую сталь одного состава. В заключительной части сообщения изложены свойства улучшенной спеченной стали и особенности способа производства материалов, полученных пропиткой каркасов из спеченных порошков железа и стали (пропитку применяют для получения беспористых спеченных деталей), а также способы получения из стали высоколегированных коррозионноустойчивых спеченных материалов.

В другой статье [3] Бенесовский сообщает о спекании деталей в готовой форме. Метод экономичен лишь при серийном производстве (изготовлении не менее 5000—10 000 шт.). Автор приводит примеры подобного рода спеченных деталей — подшишники и вкладыши, в том числе с поверхностным покрытием из спеченного железа или стали, различные детали арматуры, замки и детали замков, детали пишущих и швейных машин, шестерни, детали электрических выключателей и др. Бенесовский сообщает также о свойствах и применении спеченных стальных деталей, пропитанных медью или легированных никелем.

Спеченные детали требуют лишь незначительной механической обработки (сверление отверстий, нарезка резьбы, прорезка пазов). Поверхность многих деталей целесообразно воронить, эмалировать, хромировать или никелировать для придания им стойкости против коррозии. Некоторые детали можно изготавливать из спеченной бронзы и латуни; однако изготовление деталей из железного порошка более целесообразно в связи с экономией цветных металлов.

Прочностные свойства можно определять на микрообразцах. Бенесовский полагает, что пропитанные сплавы будут иметь большое значение для изготовления жаростойких деталей.

В настоящее время спеченные изделия в основном применяют в производстве подшишников и деталей авто- и приборостроения и предметов хозяйственно-бытового назначения. В табл. 19 при-

* Советский твердый сплав T15 K6. *Прим. ред.*

Таблица 19

Свойства железокерамических материалов
(по Бенесовскому)

Материал	Плотность г/см ³	Пористость %	Твердость по Виккерсу кг/мм ²	Предел прочности при растяжении кг/мм ²	Удлинение %	Ударная вязкость кгм/см ² *
Спеченное железо, <0,1% С	6,8—7,0 ^{2*}	13—11	70—80	20—23	10—15	5—7
То же	7,2—7,4	8—6	80—90	25—28	25—30	8—10
Спеченная сталь с 0,5% С	6,5—6,7	17—14	130—150	35—40	4—6	2—4
То же	7,2—7,4	8—6	160—180	42—47	6—8	3—5
То же, с 0,9% С	6,5—6,7	17—14	170—190	50—55	2—4	1—3
То же	7,2—7,4	8—6	200—220	60—65	4—6	2—4
Спеченное железо ^{3*} , пропитанное медью	8,0	—	190—210	45—50	8—10 ^{4*}	4—5
То же, сталь ^{3*} с 0,5% С	8,0	—	230—260	65—70	5—7 ^{5*}	3—4
То же, сталь ^{3*} с 0,9% С	8,0	—	280—300	75—80	3—5 ^{6*}	2—3
Спеченная сталь, легирована никелем, цементирована	7,4—7,6	5—3	180—200 ^{7*}	45—50 ^{8*}	8—10	5—7

* На плоских образцах без надреза 6×10 мм.

^{2*} Самосмазывающиеся подшипники имеют плотность 5,8—6,0 г/см³ и соответственно меньшую прочность.

^{3*} Содержание меди 10—15% (объемн.).

^{4*} После термообработки (улучшение) можно иметь удлинение 15—18% при той же прочности.

^{5*} За счет термообработки можно поднять до 10—14%.

^{6*} За счет термообработки удлинение может достигнуть 8—10%.

^{7*} После закалки твердость поверхности достигает 58—61 R_C.

^{8*} Прочность сердцевины.

ведены данные о свойствах деталей, спеченных из железа и стали.

Состояние производства изделий из спеченной стали в Соединенных Штатах Америки представлено в работе Лаунгхаммера [4].

Ленель [5] сообщает о готовых деталях из спеченного железа, имеющих большой спрос в США. К ним относятся не только фильтры, самосмазывающиеся подшипники и подвергающиеся износу детали, но также и изделия, которые используют благодаря их электрическим и магнитным свойствам.

Обществом ASTM изданы (1947 г.) основные положения по железокерамике. Рекомендованы детали, содержащие 10% меди, с прочностью на разрыв около 21 кг/мм^2 . В США производят также спеченную сталь с 25% меди и 2% углерода; прочность этой стали до 35 кг/мм^2 , но удлинение весьма мало ввиду наличия пор.

В технике изготовления спеченных деталей достигнуты успехи в двух направлениях: повышена однородность физических свойств различных деталей одной серии и эти свойства улучшены за счет большего уплотнения и применения материалов с высокой износостойкостью.

Интересные данные о применении порошковой металлургии в США приводят Комсток, Шоу, Кларк и Кноп [6], отмечая два важных направления в развитии порошковой металлургии: горячее прессование легированных порошков и изготовление порошковых жаропрочных сплавов. Экспериментально показано, что при равной плотности и одинаковом составе порошковые материалы обладают теми же свойствами, что и материалы, полученные обычными методами литья иковки. Отмечены успехи порошковой металлургии в производстве титана и циркония, использование радиоактивных индикаторов для исследования процессов диффузии и спекания и др.

Берншторф [7, 8] описывает процессы при спекании железного порошка, получаемого распылением (метод DPG) и применяемого для изготовления промышленных спеченных изделий. Опыты были проведены с рядовым и весьма тонким порошком. Зависимости прочности и удлинения от времени и температуры спекания представлены рядом диаграмм. В отличие от Эйлендера и Швальбе [9], проводивших исследование на вихревом железе, Берншторф не обнаружил падения прочности после спекания при температурах между 800 и 1000° . Влияние времени спекания значительно уступает влиянию температуры спекания. Иное поведение порошка, полученного центробежным распылением, Берншторф объясняет меньшей его активностью.

Повышение прочности имеет, конечно, большое значение в производстве изделий из железного порошка. Одним из способов увеличения прочности может служить окисление порошка перед прессованием. Вимер и Ханебус [10] подробно исследовали это явление. Они окисляли при различных температурах как порошок, так и спеченные и неспеченные брикеты; после окисления содержание кислорода достигало 3%. Кислород из окисленных материалов удаляли при восстановительном отжиге или при спекании в атмосфере водорода. В исследовании применяли главным образом вихревое железо; отдельные эксперименты были проведены с порошком, полученным методом восстановления. Во всех случаях определяли прочность при растяжении, удлинение, твердость по Бринелю и ударную вязкость на образцах с надре-

зом. Наличие кислорода сильнее сказывалось на брикетах с большой пористостью.

В табл. 20 приведены полученные результаты.

Таблица 20

Влияние предварительного окисления железного порошка на свойства спеченных изделий различной плотности (по Вимеру и Ханебусу)

Сорт порошка	Плотность ρ см ³		Предел прочности σ_B кг.мм ²		Удлинение δ %		Ударная вязкость α_K кгс.м/см ²		Твердость НВ (5 250) кг.мм ²		Пропитываемость парафином % (вс.)	
	а*	б**	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Вихревое железо	5,73	5,50	4,1	7,6	0,8	2,9	0,27	0,46	27,2	31,0	3,05	3,16
	6,38	6,43	11,2	13,2	5,1	8,7	0,59	1,22	43,7	45,7	2,00	1,76
	6,83	6,95	15,8	16,8	7,7	12,0	1,10	2,74	55,5	63,3	1,22	0,89
	7,14	7,22	18,7	19,9	9,3	13,5	1,96	3,00	73,9	77,9	0,79	0,71
Восстановленное железо	6,36	6,31	11,7	12,7	4,7	6,2	0,57	0,81	53,9	53,1	1,00	1,47
	6,87	6,85	15,4	16,3	6,3	7,2	1,45	1,48	73,6	73,6	0,65	0,51
	7,09	7,08	20,4	20,3	8,3	11,2	2,61	3,46	94,5	93,4	0,24	0,28

* Не окисленный порошок.

** Порошок окислен при 400° до содержания кислорода около 1%.

Интересно, что во время спекания происходит выравнивание содержания кислорода в образцах, одновременно загруженных в печь. Это наблюдалось как при обработке смесей порошков, так и при спекании в течение равного времени окисленных и неокисленных брикетов. При исследовании структуры было обнаружено, что предварительно окисленные образцы, особенно вихревого железа, имеют более грубые зерна, чем неокисленные. Наибольшее улучшение механических свойств наблюдается при изотермическом окислении между 400 и 500°. Предварительное окисление заметно не влияет на твердость, плотность и пористость. Улучшение механических свойств и, прежде всего, вязкости, объясняется повышенной спекаемостью окисленных порошков.

Ряд исследований посвящен получению спеченной стали высокой прочности. Вимер и Фишер [11] исследовали различные сорта железных порошков в смеси с графитом. Интересны результаты спекания при пониженном давлении и в различных атмосферах (в очищенном азоте, водороде, окиси углерода). Было определено влияние температуры и времени спекания на структуру и механические свойства спеченных изделий. При спекании брике-

тов с различным исходным содержанием углерода в атмосфере защитных газов или в засыпке, состоящей из 80% корунда и 20% коксовой мелочи, происходит более или менее полное выравнивание содержания углерода в брикетах. Такое явление наблюдается при спекании в вакууме. Наибольшее влияние на выравнивание содержания углерода имеют окись углерода и засыпки, содержащие углерод.

Содержание углерода в смесях железа с графитом составляло 1%. В первой серии опытов брикеты имели плотность $5,75 \text{ г/см}^3$, во второй — $7,05 \text{ г/см}^3$. После спекания в вакууме образцы имели структуру, состоящую из феррита и графита, феррита, графита и перлита или только из перлита. Температура спекания достигала 1200° , время спекания 8 час.

Была проведена также улучшающая термообработка. Наиболее высокая прочность в незакаленном состоянии составляла 60 кг/мм^2 ; после закалки прочность увеличилась до 150 кг/мм^2 (структура — тонкий мартенсит).

Виль [12] также исследовал свойства науглероженных спеченных образцов стали, используя брикеты из малоуглеродистого, очень чистого распыленного порошка железа, полученного центробежным методом. Для экспериментов были использованы плоские разрывные образцы, спрессованные под давлением 6 т/см^2 и спеченные в аргоне. Науглероживание проводили при температурах 930 , 1000 и 1100° сначала в обычном светильном газе, а затем в смеси чистого водорода и чистой окиси углерода в течение 1 часа. После этого производили двухчасовой диффузионный отжиг в неподвижном аргоне при 1100° (позднее при 1200°). Результаты опытов показали, что газовое науглероживание нецелесообразно и неэкономично вследствие незначительной скорости диффузии углерода и неравномерного его распределения по сечению. В следующей серии опытов Виль исследовал науглероживание чугуном (2,56% углерода, в том числе 0,66% графита, 2,44% кремния, 0,58% марганца, 0,258% фосфора и 0,037% серы). Были исследованы четыре различные смеси с содержанием чугунного порошка от 7,5 до 35%, что соответствовало содержанию углерода в готовой смеси от 0,21 до 0,90%. Разрывные образцы прессовали при давлении 6 т/см^2 и спекали при 1100 , 1200 и 1300° . Насыпной вес смеси значительно уменьшался с повышением содержания в ней чугунного порошка, что объясняется увеличившимся трением частиц. В спеченных образцах содержание углерода было на 0,1—0,3% ниже, чем в исходных смесях. Прочность при растяжении спеченных образцов достигала 34 кг/мм^2 при плотности $7,2 \text{ г/см}^3$ и содержании углерода 0,48%. Подробные данные представлены на рис. 87.

Виль провел также опыты со смесями железа и графита. При наиболее высокой присадке графита (0,9%) содержание углеро-

да в смеси порошков составляло лишь 0,69%. Условия спекания этих образцов были аналогичны условиям спекания образцов из смесей порошков железа и чугуна. Наиболее высокое значение прочности отдельных образцов достигало 36 кг/мм^2 при плотности $6,82 \text{ г/см}^3$ (при содержании углерода после спекания 0,48%).

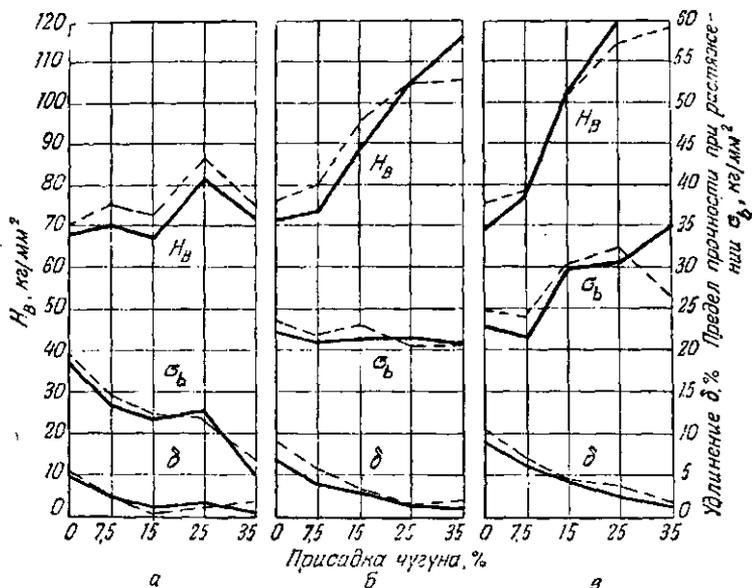


Рис. 87. Механические свойства тел, спеченных из железного порошка с присадкой чугуна при 1100 (а), 1200 (б) и 1300° (в) в течение часа. Пунктирные кривые показывают свойства после отжига (Вилья)

На рис. 88 графически представлены результаты экспериментов. Образцы, полученные из смесей железного порошка с порошками чугуна и графита, пригодны для практического применения только после спекания при 1300° в течение 24 час. с последующим нормализующим отжигом. Однако такие режимы обработки могут оказаться выгодными лишь в редких случаях.

Лихтман и Смирнова [12а] исследовали изменения структуры при термической обработке железографитовых порошковых материалов. Брикетты из железного порошка с 3% графита и пористостью около 18% спекали при 1000° в высоком вакууме ($10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$).

После спекания образцы имели феррито-графитовую структуру, которая соответствовала примерно 0,4% связанного углерода. Углерод растворялся по границам зерен аустенита, откуда диф-

фундировал в глубь зерен. Начальную стадию связывания углерода исследовали при кратковременных спеканиях в атмосфере азота при 1100° . После выдержки при температуре спекания образцы закаливали в воде.

Лихтман и Смирнова различают три стадии процесса: собственно спекание, происходящее в местах контакта металлических

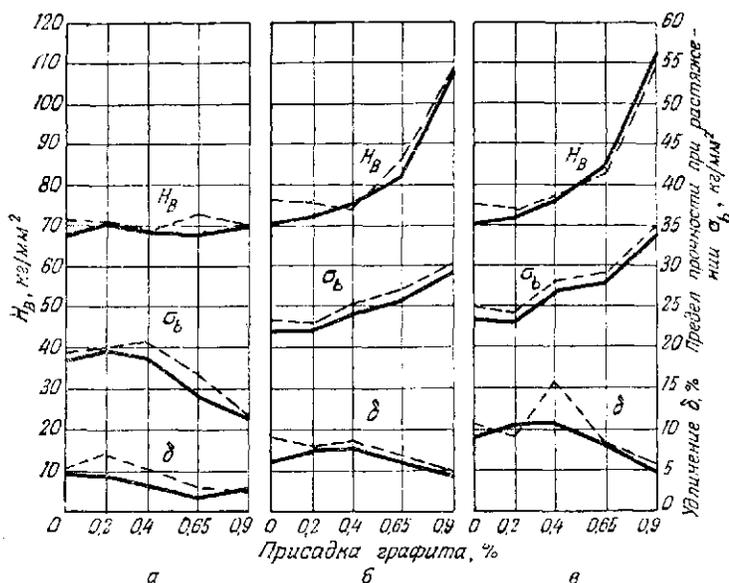


Рис. 88. Механические свойства тел, спеченных из железного порошка с присадкой графита при 1100° (а), 1200° (б) и 1300° (в) в течение часа (Вилье)

частиц; образование аустенита и насыщение его углеродом и, наконец, распад аустенита при охлаждении. Возникающая структура зависит от содержания углерода и условий охлаждения. Переход от метастабильного к стабильному состоянию системы железо — углерод определяется временем, в течение которого образцы находятся в определенной критической области температур. При полной графитизации снова получается исходная смесь железа и графита, но металлические частицы в ней находятся в виде спека. Наличие трещин и пустот ускоряет графитизацию. Таким образом, пористость образцов, спрессованных из порошков, создает благоприятные условия для графитизации.

Присадки меди оказывают существенное влияние на поведение железного порошка при спекании. Эти присадки не только улучшают прочностные свойства, но также противодействуют

усадке и способствуют сохранению размеров изделий при спекании. Влиянию меди на процессы спекания железного порошка посвящена работа [13].

Берншторф и Зильберайзен [14] сообщают о повышении прочности допрессовкой. Авторы сравнивали свойства спеченной и литой стали с тем же содержанием углерода. Науглероживание спеченных изделий проводили в соляных ваннах с последующим гомогенизирующим отжигом. Уплотнение проковкой повышает прочность и особенно удлинение, так как при горячей обработке давлением достигается значительное и даже полное заваривание пор и гомогенизация структуры. Такой способ применим, конечно, лишь в отдельных случаях. Целесообразнее проводить холодную допрессовку с последующим повторным спеканием или просто горячую допрессовку, если только с самого начала нельзя проводить горячее прессование или спекание под давлением. Таким способом достигается увеличение прочности вдвое при значительном улучшении вязкости.

Берншторф и Зильберайзен описывают также процессы прессования и приводят наглядные примеры правильного и неправильного конструирования порошковых деталей (рис. 89). На конкретном примере показана также сравнительная стоимость изделий, получаемых спеканием и обычными методами; при правильной технологии порошковые детали оказываются более дешевыми.

Возможно непосредственное получение стали различного кажущегося удельного веса восстановлением железной руды твердым восстановителем; содержание углерода может изменяться от 0,01 до 1,5%, а удельный вес — от 1,0 до 7,2 г/см³ [15].

Тонкоизмельченную железную руду помещают в соответствующие формы, засыпают восстановителем и нагревают при 1100° в течение многих часов. Желательный удельный (кажущийся) вес получают, смешивая различные железные руды и выбирая подходящие размеры частиц. Можно использовать бумажные формы, которые при прокаливании обугливаются. Таким методом получают полуфабрикаты или даже готовые детали, которые по составу и структуре соответствуют обычной стали, но содержат большое количество разобщенных сферических пор и имеют «ячеичную» структуру. На рис. 90 представлена зависимость прочности при растяжении от кажущегося удельного веса, а в табл. 21 приведены механические свойства¹ стали после горячейковки. Существенное преимущество данного способа — возможность использовать дешевое сырье (не используемое металлургией) и получать сталь, пригодную для различных назначений.

¹ Автор дал этому материалу название «облегченная» сталь.

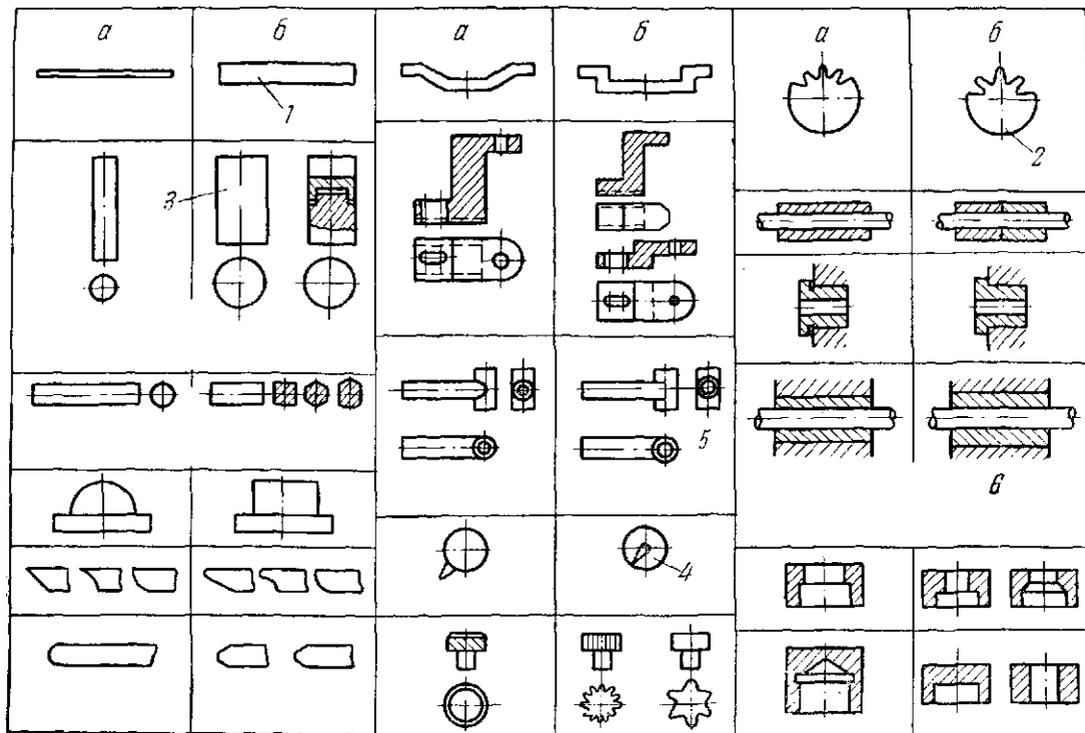


Рис. 89. Примеры неправильных (а) и правильных (б) конструкций порошковых деталей:
 1 — толщина не менее 2 мм; 2 — модуль не ниже 1,5; 3 — при вертикальном положении высота не более трех диаметров; 4 — при горизонтальном положении круглый профиль исчертателей; 5 — отверстие расверливают дополнительно; 6 — калибровка (без механической обработки резанием) (Берншторф и Зильберштейн)

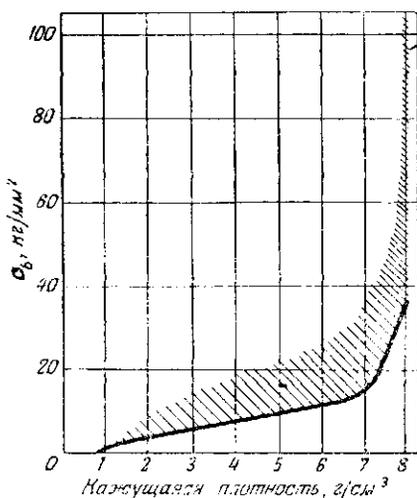
Таблица 21

Влияние проковки на механические свойства «облегченной» стали (Шлютер)

Диаметр после проковки мм *	Температураковки °С	Содержание углерода %	Механические свойства			
			σ_B кг/мм ²	σ_S кг/мм ²	δ , % **	ψ , %
9,5	1010	0,38	36,0	25,5	22,5	32
9,5	1320	0,38	37,5	26,5	15,0	44
6,5	1010	0,38	37,0	26,5	5,0	52
6,5	1320	0,38	43,5	27,0	10,0	8
9,5	1320	0,68	60,5	36,0	12,0	22
9,5	1010	0,85	69,0	48,0	1,0	4

* Исходный диаметр 25 мм.

** Расчетная длина образцов не указана.



Удельный вес и механические свойства этой стали можно изменять в значительных пределах. Правда, автор считает, что в настоящее время его способ дороже обычного металлургического передела и экономичен только при благоприятных местных условиях.

Рис. 90. Прочность при растяжении σ_B спеченной стали в зависимости от кажущейся плотности (Шлютер).

Сплошная кривая характеризует сталь с низким содержанием углерода в исходном состоянии. Заштрихованная область показывает возможности улучшения свойств стали за счет повышения содержания углерода, термической обработки и т. п.

Важное значение для технологии получения спеченной стали имеет работа Зейца и Шмекена [16, 17], исследовавших диффузию углерода в спеченное железо различной плотности. Круглые образцы (шайбы), полученные из электролитического железного порошка при различных давлениях прессования, были спечены при 1200°. Часть образцов была изготовлена из порошка с 1% графита. Образцы, содержавшие углерод, гомогенизировали при 1100° в течение 24 час. Для исследования процессов диффузии

образец, содержащий углерод, сваривали с образцом без углерода и прокаливали в трубчатой вакуумной печи. Диффузию углерода определяли на основании анализа проб, полученных при обточке образцов на различную глубину. Опыты показали, что растворение углерода в спеченных образцах происходит быстрее и легче, чем в компактном материале. Измерения электропроводности позволили оценить состояние контактных поверхностей.

Ранее Грубе и Шлехт [18] установили, что электропроводность зависит только от плотности и не зависит от условий прессования и спекания. На этом основании и на основании своих результатов Зейц и Шмекен считают, что уменьшение констант диффузии углерода в спеченное железо объясняется только уменьшением фактического поперечного сечения; диффузия по поверхности частиц и по границам зерен не играет при этом существенной роли.

Влияние третьих элементов на диффузию углерода в спеченную сталь нельзя объяснить ни их положением в периодической системе, ни постоянными решеток, ни теплотами образования карбидов. Решающее значение имеет концентрация легирующей добавки и температура. Влияние вольфрама, а также, вероятно, и кремния почти не зависит от их содержания, в то время как влияние кобальта, никеля и ванадия увеличивается с повышением концентраций. Замедляющее влияние вольфрама и кремния на скорость диффузии уменьшается с повышением температуры; для меди наблюдалось обратное соотношение. Дать полное объяснение этим явлениям трудно, так как другие факторы (например, разрыхление решетки или способность к связыванию) могут содействовать или противодействовать процессу диффузии; нужно принять также во внимание образование карбидов и твердых растворов.

Роль газов при получении порошковых изделий высокой плотности была рассмотрена Уорреном и Либшем [19]. Они исследовали сплавы железа и кобальта (50/50), магнитные свойства которых представляют практический интерес. Удельный вес образцов колебался от 7,45 до 7,70 г/см³, что соответствовало относительной плотности 93—95% (удельный вес литого сплава 8,08 г/см³).

При спекании существенное значение могут иметь растворенные и адсорбированные газы, воздух, заключенный в порах, и газообразные продукты химических реакций. Влияние газов, оставшихся в порах после прессования, впервые было установлено Тржебятковским при получении образцов из золота и серебра. Он нашел, что при высоких давлениях прессования с повышением температуры спекания плотность образцов уменьшается, в

то время как для низких давлений прессования этого явления не наблюдается.

Уоррен и Либш готовили брикеты диаметром 38,5 мм и толщиной 3,8 мм. Они определяли проницаемость образцов, пропускаемая через них жидкость (например, этиленгликоль) под давлением, а также их плотность и структуру. В опытах по измерению проницаемости определяли время, необходимое для прохождения 5 см³ жидкости при 30° через образец толщиной около 3,8 мм при разности давлений в 750 мм рт. ст. (с одной стороны образца — атмосферное давление, с другой стороны, в вакуированном пространстве, — давление паров жидкости, использован-

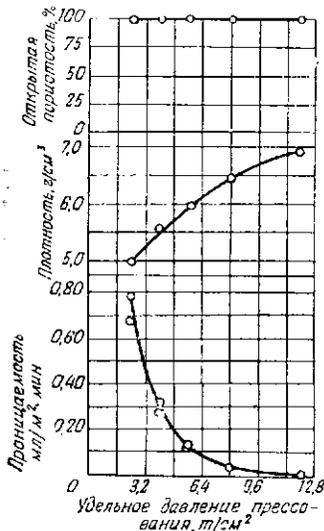
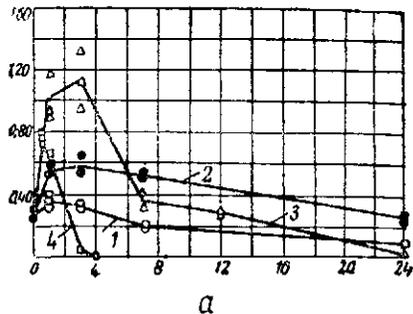


Рис. 91. Влияние давления прессования на проницаемость, плотность и открытую пористость (Уоррен и Либш)

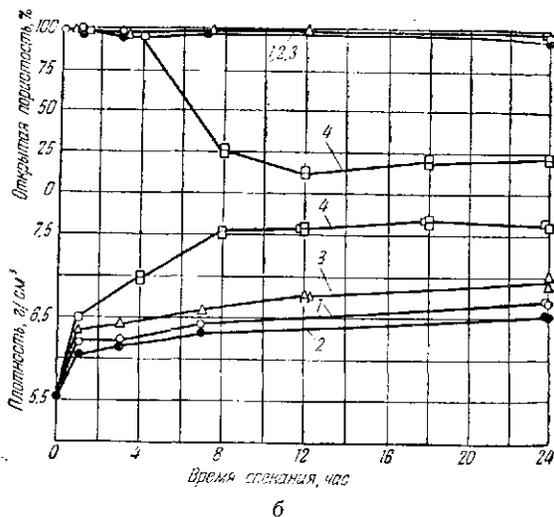
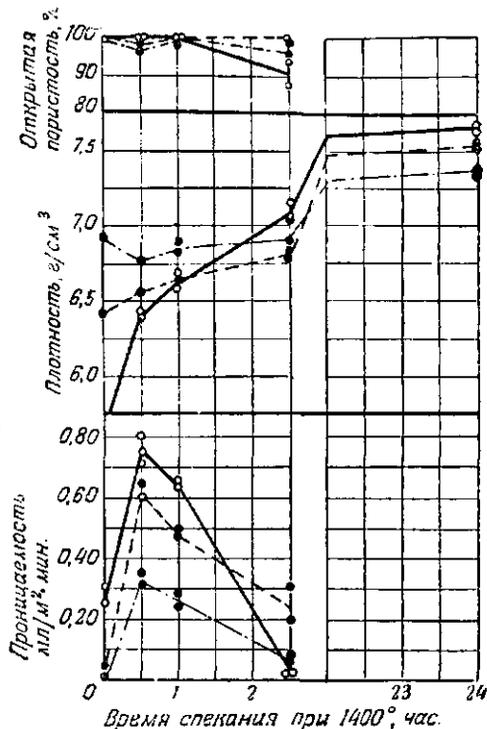


Рис. 92. Влияние температуры и длительности спекания на проницаемость (а), плотность и открытую пористость (б), прессование при 3,9 т/см²; температура прессования (Уоррен и Либш): 1 — 800°; 2 — 1000°; 3 — 1200°; 4 — 1400°

ной в экспериментах). Были установлены зависимости (рис. 91) между давлением прессования и проницаемостью, плотностью и количеством открытых пор (сообщающихся с поверхностью).

Спекание проводили при температурах 800, 1000, 1200 и 1400°. До давления прессования 12 т/см² практически все поры сообщаются с поверхностью образца; в таких условиях не может быть газов, замкнутых в порах. В процессе спекания отдельные поры с повышением температуры увеличиваются. Проницаемость уменьшается с повышением температуры спекания; это означает, что при спекании поры закрываются (рис. 92). Для всех температур спекания проницаемость сначала увеличивается, а после достижения некоторых максимальных значений снова уменьшается.

Рис. 93. Влияние длительности спекания при 1400° брикетов, спрессованных под давлением 3,9 т/см² (сплошные кривые), 7,9 (пунктир) и 11,8 т/см² (штрих-пунктир с точкой), на проницаемость, плотность и открытую пористость (Уоррен и Либш)



Порошок кобальта может адсорбировать значительные количества СО и СО₂. С повышением температуры адсорбция уменьшается; можно ожидать, что при нагреве брикетов еще до начала процессов спекания выделится большое количество этих газов. Поэтому возможность расширения имеющихся в брикетах пор зависит от степени уплотнения порошка и от скорости нагрева. В различных экспериментах соответствующая температура спекания достигалась за 5—10 мин. Приводятся также данные о влиянии спекания при температуре 1400° на свойства образцов, полученных при различных давлениях прессования. Как следует из рис. 93, проницаемость во всех случаях сначала (до времени спекания 0,5 часа) увеличивается, а затем уменьшается. Плотность непрерывно повышается с увеличением времени спекания.

Плотность брикетов, спрессованных при небольших давлениях, при больших выдержках во время спекания превышает плотность брикетов, полученных при больших давлениях прессования.

Опыты по спеканию в атмосфере гелия должны были дать дальнейшие представления о природе образующихся при спекании газов. Удалось установить, что выделяющиеся при 400° газы образуются при восстановлении окислов углеродом, содержащимся в порошке. Второе выделение газов в интервале температур между 800 и 1000° происходит, вероятно, вследствие термического разложения окиси кобальта. Газы, выделяющиеся на первой стадии спекания, сильно влияют на плотность спеченных образцов. Высокое давление прессования, быстрый нагрев и высокая температура спекания усиливают влияние выделяющихся газов и способствуют образованию больших первичных пор, ликвидировать которые трудно даже при длительных выдержках при спекании. Исследования Уоррена и Лиша представляют принципиальный интерес для производства порошковых материалов высокой плотности или с определенной заданной пористостью.

Кордиано [20] считает, что кислород в форме окислов является самой существенной примесью большинства металлических порошков и оказывает, как правило, вредное влияние при их использовании. Предпочитают порошки, содержащие небольшое количество кислорода, хотя еще мало известно о значении кислорода в порошках, свойства которых удовлетворяют всем другим технологическим требованиям. Чтобы выяснить этот вопрос, Кордиано исследовал железные порошки с резко отличным содержанием кислорода. Порошки были получены из прокатной окалины, содержащей $0,28\%$ SiO_2 , $0,03\%$ Al_2O_3 и $0,4\%$ нерастворимого в HCl осадка. Окалинку размалывали в шаровой мельнице до размера частиц менее $0,010$ мм и восстанавливали в сухом водороде. Содержание кислорода определяли по убыли в весе после прокаливании в водороде. Убыль в весе отдельных проб изменялась от $0,09$ до $3,77\%$.

Чтобы получить одинаковые физические свойства порошков, пробы еще раз обрабатывали в водороде. Из большого количества было отобрано 7 смесей с определенными свойствами; из этих смесей были спрессованы плоские образцы под давлением $2,4$; $4,7$; $7,1$ и $9,4$ т/см^2 . Спекание проводили в сухом водороде при 1120° в течение 20 мин.; плотность измеряли до и после спекания. Несмотря на то, что все смеси порошков были по возможности одинаковыми (в том числе и по содержанию кислорода), в полученных результатах учтены не все факторы.

На рис. 94, а показаны зависимость прочности при растяжении и удлинения от потери веса при прокаливании в водороде, а на рис. 94, б — зависимость плотности от потери веса при прокаливании в водороде (после спекания). При увеличении содержания кислорода в исходном порошке механические свойства улучшаются, хотя плотность падает. Кордиано объясняет такие результаты различным распределением пор. Даже при высоком содержании кислорода частицы порошка имеют чистую поверхность, если окислы содержатся внутри частиц. С точки зрения Кордиано, прочность определяется порами, оставшимися после спекания и расположенными между исходными частицами. Эти поры вызывают большую концентрацию напряжений. Восстановление при спекании окислов, находящихся внутри частиц, приводит к образованию новых, внутричастичных пор, которые действуют как амортизаторы напряжений, что приводит к улучшению механических свойств спеченных образцов. С этой точки зрения внутричастичные окислы в железном порошке не оказывают отрицательного влияния на механические свойства, но уменьшают плотность как брикетов, так и спеченных образцов.

Ленель [21] приводит данные о влиянии примесей на получение и обработку металлических порошков, а также на свойства брикетов и спеченных образцов. В железном порошке имеются окислы, сульфиды и силикаты. По своему происхождению эти примеси могут отличаться от неметаллических включений в стали. Их влияние на механические свойства пористых изделий, полученных из железного порошка, по-видимому, незначительно, по крайней мере, в сравнении с влиянием неметаллических включений на свойства высококачественной стали.

Известно, что прочность при растяжении, ударная вязкость, удлинение и модуль упругости примерно равнозначны для образцов, полученных из порошков различной степени чистоты, спрессованных до одинаковой плотности и спеченных в одних и тех же условиях. Это не является неожиданным, так как в пористых телах все поры нарушают сплошность материала и вызывают концентрацию напряжений; при таких условиях концентрация напряжений, вызванная наличием неметаллических включений, имеет уже меньшее значение. Если сравнивать механические свойства пористых железных изделий, полученных при одинаковых давлениях прессования, можно установить, что более чистый порошок лучше уплотняется; изделия, полученные из этого порошка, оказываются более прочными и вязкими, чем изделия из менее чистого порошка.

Примеси влияют не только на механические свойства, но и на химические, электрические и магнитные свойства. Такие загрязнения, как окись кремния, встречающаяся в прокатной окалине

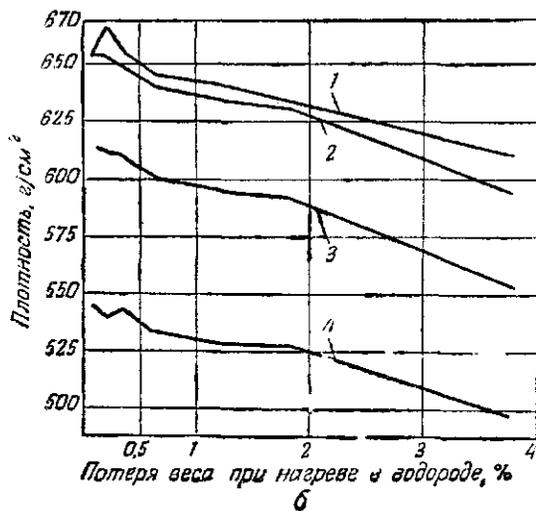
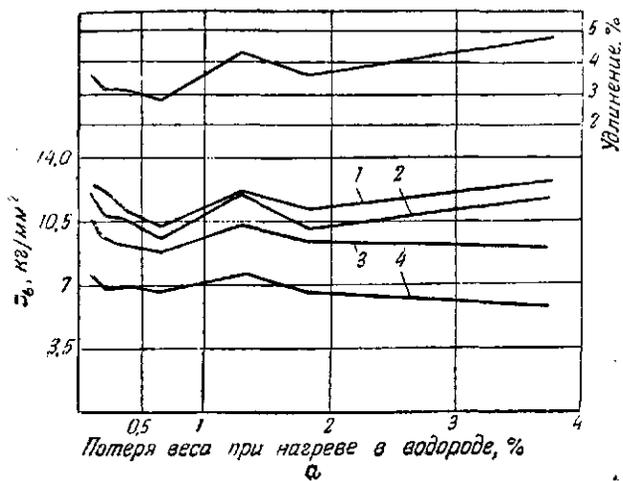


Рис. 94. Влияние окисленности на механические свойства (а) и плотность (б) спеченных железных брикетов, спрессованных при давлениях: 9,5 (1), 7 (2), 4,7 (3) и 2,35 т/см² (4) (Кордиано)

в виде частиц песка, сильно изнашивают пресс-формы, в которых прессуют порошки или калибруют детали. Стандартом ASTM установлено предельное содержание кремния (0,3%) и алюминия (0,2%) в порошках железа, предназначенных для изготовления деталей машин. Конечно, вредны лишь механические примеси кремнезема; если же SiO_2 образовалась за счет кремния, растворенного в стали, то даже сравнительно большое ее содержание может оказаться безвредным. Примеси ухудшают смачиваемость твердых частиц и могут затруднить процесс спекания в присутствии жидкой фазы, когда нужно получить изделие с минимальной пористостью.

Обычные методы прессования имеют ряд недостатков и прежде всего не обеспечивают равномерное распределение давления в порошке, поэтому требуется принимать особые меры для устранения затруднений при получении определенных форм брикетов или сложных деталей.

Вассерман [22] сообщает о некоторых работах в этом направлении, проведенных в 1941—1944 гг. Описан способ получения сложных изделий спеканием друг с другом отдельных их элементов с применением соответствующей связки (этот способ был ранее предложен Роллфинке [23]). Другой метод — протяжка и прокатка труб, заполненных порошком. Прессованные металлические трубы заполняют металлическим порошком и после заделки концов протягивают на волочильном станке; при вытягивании трубы порошок уплотняется. Такую же деформацию можно получить при холодной прокатке в закрытых калибрах. Вместо порошка в трубы можно помещать спрессованные цилиндрические брикеты. Такой метод используют для получения железных подшипников любой длины. После прессования и спекания полученные стержни разрезают на нужную длину, после чего в подшипниках просверливают отверстия.

Назер и Цирм [24] занимались своеобразной деформацией порошка — его прокаткой в валках в ленту. Идея прокатки порошка в ленту имела уже в одном из немецких патентов 1902 г. (№ 154989) [25]. Предлагалось изготовлять этим методом свинцовую фольгу из свинцового порошка. Назер и Цирм исследовали непрерывную прокатку железного порошка на прокатном стане, валки которого расположены в горизонтальной плоскости. В качестве исходного материала был использован порошок RZ, полученный распылением¹. Длина бочки прокатных валков равнялась 120 мм, диаметр 70 мм, скорость вращения 24 об/мин (рис. 95). Позже были проведены также эксперименты на большой прокатной клети. Прокатка металлических порошков напо-

¹ Распыление науглероженного скрапа с последующим обезуглероживающим отжигом. *Прим. ред.*

минает двустороннее прессование. Многочисленные исследования распределения давления в зазоре между валками показали, что условия обжатия там довольно сложны. Принципиальное отличие от процессов прессования заключается в том, что здесь частицы деформируемого порошка не находятся под всесторонним давлением; при прокатке порошок как бы выдавливается через зазор между валками.

Плотность порошковой ленты благодаря ее небольшой толщине достаточно равномерна. С уменьшением зазора между валками

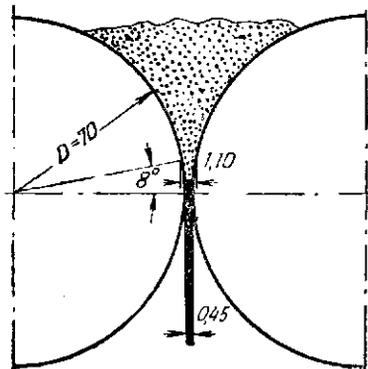


Рис. 95. Деформация в зазоре между валками. Порошок RZ, размер частиц менее 0,3 мм (Назер и Цирм)

плотность увеличивается постепенно по примерно линейному закону. Ниже определенного критического значения величины зазора происходит резкое увеличение плотности. Поведение порошка при прокатке во многом аналогично его поведению при прессовании

Состояние поверхности прокатных валков не имеет существенного значения. Практически одинаковые результаты получают как при прокатке в гладких полированных валках, так и в валках с шероховатой поверхностью. Скорость прокатки также не существенна. Сравнением плотности прокатанной ленты с плотностью брикетов, полученных прессованием,

было определено давление прокатных валков на порошок. Толщина ленты изменялась от 0,5 до 0,7 мм. На рис. 96 показано влияние величины зазора между валками на толщину ленты, полученной из порошков различной дисперсности.

Спекание ведут в проходных печах непосредственно после прокатки. Для сокращения времени до долей секунды необходимо проводить спекание при температурах около 1400°. Спеченную ленту дополнительно уплотняют холодной прокаткой с промежуточными отжигами между отдельными пропусками (рис. 97). Полученные готовые полосы обладали прочностью до 30—32 кг/мм² и допускали глубокую вытяжку.

На рис. 98 показана взаимосвязь между прочностью при растяжении и величиной зазора валков. Влияние размера частиц и степени холодной деформации приведено в табл. 22. Прочность полос можно увеличить газовой цементацией.

Франсен повторил опыты Назера и Цирма и получил те же результаты. Из тонкого порошка RZ удалось изготовить полосу

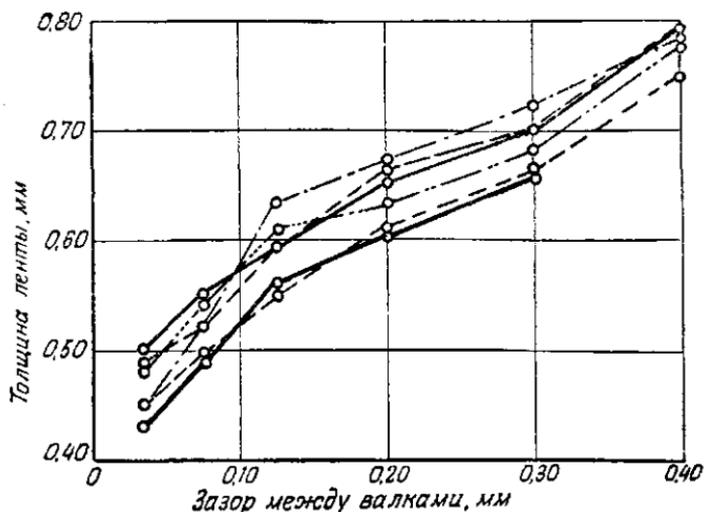


Рис. 96. Влияние размера частиц на толщину прокатываемой ленты из порошка RZ при различном зазоре между валками. Размер частиц, мм:

○ — 1; ○ — 0,40—1; ○ — 0,15—0,40; ○ — 0,06—0,15; ○ — < 0,006 (Назер и Цирм)

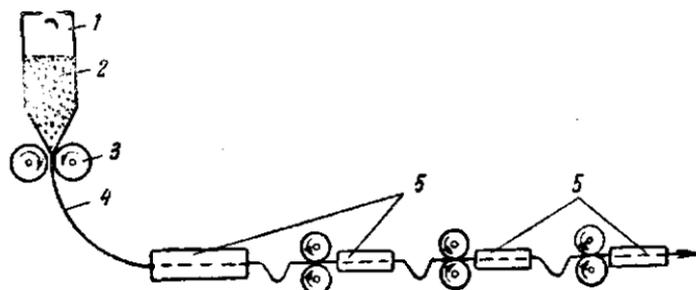


Рис. 97. Прокатка ленты из металлических порошков (Назер и Цирм)

1 — питатель; 2 — металлический порошок; 3 — валки; 4 — лента; 5 — печи

Рис. 98. Зависимость прочности при растяжении ленты от зазора между валками (Назер и Цирм)

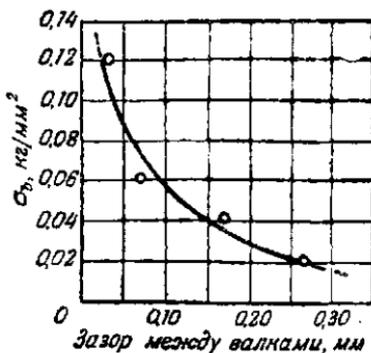


Таблица 22

Прочность при растяжении отожженных холоднокатаных полос из RZ-железного порошка различной дисперсности в зависимости от деформации (количества пропусков), кг/мм² (Назер и Цирм)

Число пропусков	Величина частиц порошка, м					
	<0,3	0,15— 0,30	0,06— 0,30	<0,15	0,06— 0,15	<0,06
В спеченном состоянии	8,2	4,2	4,3	6,8	6,6	Не определялась
После холодной деформации:						
1-й пропуск	20,5	19,7	14,4	22,4	Не определялась	18,1
3-й »	30,0	27,3	23,2	29,9	25,2	Не определялась
5-й »	30,6	29,7	27,9	31,8	26,6	31,0

толщиной примерно в 0,01 диаметра валков. Франсен подтвердил также предположение Назера и Цирма о невозможности спекания полос пропусканием через них электрического тока, так как удельное электросопротивление уменьшается в процессе спекания. Именно в области температур, где должно происходить максимальное поглощение энергии, полосы обладают недостаточным электросопротивлением (по сравнению с холодными их частями).

О большом интересе, проявленном к работе Назера и Цирма, можно судить по различным иностранным рефератам, из которых особенно подробен реферат Жолковского [26]. О применении способа прокатки к цветным металлам см. [25].

В периодической специальной печати в последнее время появляется много сообщений о развитии порошковой металлургии железа и стали. Излагаются преимущества порошковой металлургии [27], вопросы конструирования деталей [28, 30], их дополнительной обработки и плакирования [29]. Сообщается также о других спеченных материалах, имеющих такое же значение, как и спеченные стали.

Заслуживает упоминания производство замков цилиндрической формы, все детали которых, за исключением пружин, штифтов и ручек, изготовляют из спеченных материалов. Обработка резанием при этом сведена до минимума, так как спрессованные детали имеют почти окончательную форму. Детали защищают от коррозии гальваническими покрытиями; для этого поверхность деталей сначала обезжиривают и промывают, затем в обычных кислых ваннах для омеднения покрывают слоем меди,

который является основой для нанесения прочного поверхностного слоя никеля и хрома.

Небезынтересно производство из металлических порошков очень маленьких шестеренок — размерами со спичечную головку. Для улучшения условий прессования была изменена их конструкция: средняя часть новых шестеренок была выполнена в виде плоского колеса с круглыми выемками.

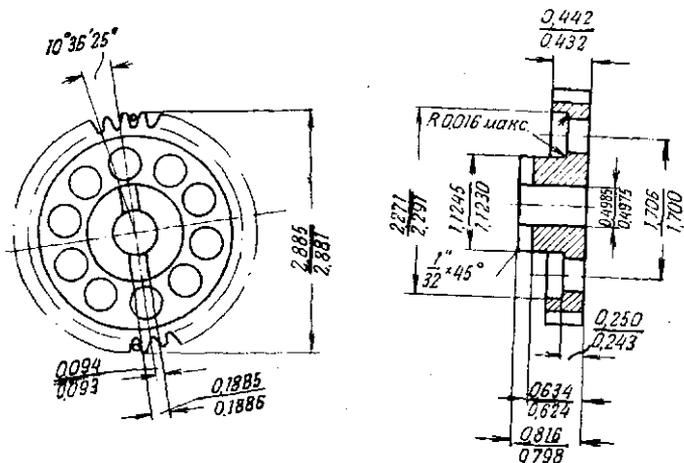


Рис. 99. Чертежи ведомой шестеренки (Клаузер)

На рис. 99 [28] показана конструкция подобной шестеренки. Замена стальных шестеренок металлокерамическими снизила их стоимость на 60%, несмотря на применение двукратного цикла прессования и спекания: прессование на гидравлических прессах под давлением 6,3 т/см²; первое спекание — 1150°, 15 мин.; повторное прессование под тем же давлением; окончательное спекание снова при 1150°, 40 мин. Последней операцией является калибровка. Отпала необходимость в дополнительной термообработке; поверхность зубьев получается достаточно гладкой, стойкость спеченных шестеренок против износа также удовлетворительна. Исходный материал — железный порошок с 1% графита; при использовании этого порошка достигается прочность 63—70 кг/мм², но ее можно повысить и до 79—87 кг/мм², если добавить к сплаву 5% меди.

В различных работах всегда указывается, что в конструкции деталей не должно быть острых граней и тонкостенных участков. Ограничения высоты обуславливаются тем, что порошок плохо передает давление. Как правило, высота не должна превышать трех диаметров. Однако сейчас уже можно получать детали, высота которых в семь раз больше диаметра.

В последние годы железный порошок стали применять для сварки и резки металлов. Было предложено использовать в качестве электродов для электросварки железо, спеченное с присадками, образующими флюс, например, с рутилом, полевым шпатом, ферромарганцем и др. Об исследованиях в этом направлении кратко сообщает Маттинг [30a]. Применение такого спеченного железа весьма перспективно при сварке цветных металлов, газовой сварке и напылении.

Подробно описано использование железного порошка для газовой резки в работах [30 б, в]. Для этой цели больше подходит порошок с круглыми частицами, чем, например, вихревой. Железный порошок применяют также для очистки («Powder Flame Cleaning») стальных слитков и болванок, в частности пержавевшей стали [30 г, д].

СВОЙСТВА И ИСПЫТАНИЯ СПЕЧЕННЫХ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ

Непрерывно увеличивающееся производство спеченных железа и стали и разнообразное их использование, в том числе для изготовления деталей, к которым предъявляют высокие требования, привело к разработке особых методов испытаний исходных порошков и готовой продукции.

Из новых работ следует в первую очередь упомянуть сообщение Юнг-Кенига и Вассермана [31] о методах испытаний и оценке механических свойств спеченных материалов. Большое внимание было уделено измерению твердости. Пористые спеченные материалы под действием испытательной нагрузки уплотняются; при проникновении в пористый материал шарик встречает сначала меньшее сопротивление, чем в компактных металлах. Это означает, что при прочих равных условиях значения твердости получаются тем ниже, чем больше пористость, и что не существует постоянного соотношения между твердостью и прочностью при растяжении. У полусферического отпечатка получаются неровные края; давление на шарик, рассчитанное по площади отпечатка, оказывается поэтому недостаточно точным. Ввиду этого при определении твердости спеченных тел отдают предпочтение измерению глубины проникновения. Благодаря наличию пор в материале можно не опасаться образования валика.

Юнг-Кениг и Вассерман испытывали твердость этим способом. Было установлено, что по мере уменьшения пористости и увеличения давления прессования прочность при растяжении приближается к прочности компактной стали. Это относится в равной степени и к удлинению, которое повышается с увеличением прочности. Сталь, полученная горячим прессованием и содержащая 2% пор, обладает прочностью при растяжении до 40 кг/мм² при удлинении 30%.

Ударные испытания образцов с надрезом показывают, что спеченные материалы обладают низкой вязкостью. Так, ударная вязкость спеченного железа с 20% пор составляет лишь 0,2—0,8 кгм/см² (рис. 100). В спеченном железе поры играют роль надрезов, и нет необходимости в применении специально надрезанных образцов.

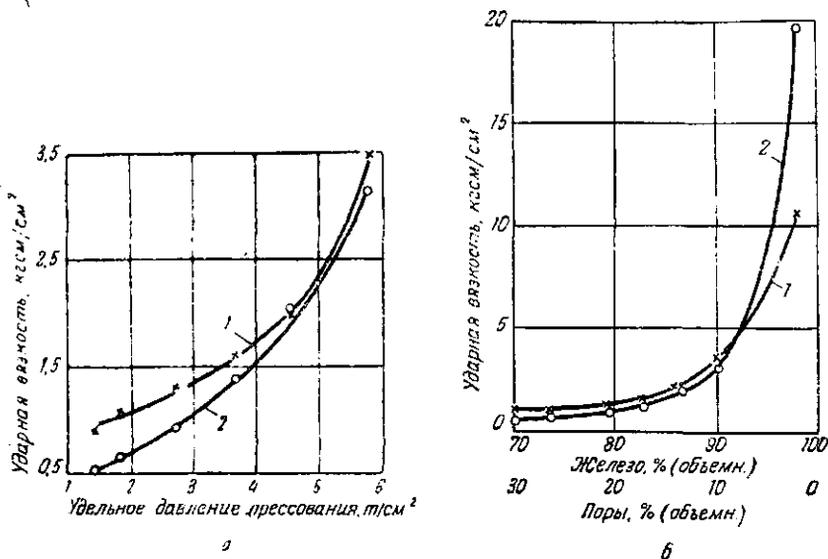


Рис. 100. Ударная вязкость спеченного железа в зависимости от давления прессования (а) и пористости (б) (испытания на маятниковом копре 10 кгм) (Юнг-Кениг и Вассерман). Размер образцов:

1 — 4×4×55 мм; 2 — 6×6×55 мм

На результаты испытаний влияют скорость и энергия удара, поэтому для получения сравнимых значений нужно применять маятниковый копер с одинаковой скоростью движения маятника.

По мнению Швальбе [32], при исследовании железного порошка нужно определять следующие величины:

- 1) плотность;
- 2) насыпной вес и вес утряски;
- 3) относительный объем;
- 4) текучесть;
- 5) размер частиц и их распределение по фракциям (зернистость);
- 6) форму частиц и состояние их поверхности.

При анализе химического состава прежде всего обращают внимание на определение содержания кислорода, которое можно проводить методами довосстановления водородом и углеродом,

горячей экстракции, хлорирования, алюминиевым методом и др. Способность порошка поглощать газы определяется вакуумным методом.

Швальбе придает большое значение зернистости порошка, для выражения которой Конопницкий предложил двойную логарифмическую шкалу. Швальбе предложил классификацию частиц порошка по форме поверхности и структуре, как это было уже сделано Лидбитером, Норскотом и Хергривсом.

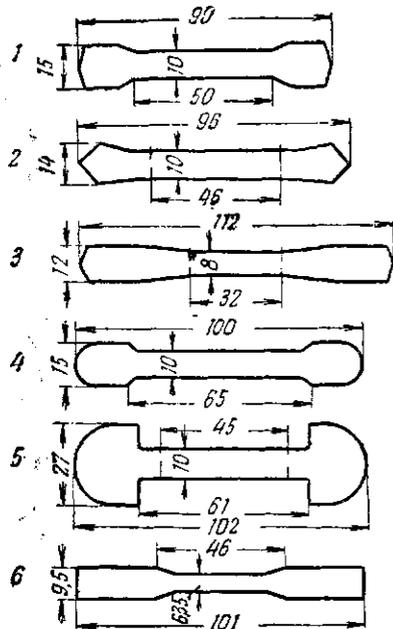


Рис. 101. Форма образцов спеченного железа для испытаний на разрыв:

1 — по Эйлендеру и Швальбе; 2 — Институт железа, Дюссельдорф; 3 — завод «Кребзеге»; 4 — по Кифферу и Хотону; 5 — по Цалфу; 6 — по Куцмюку

Значительная часть работы Швальбе посвящена рассмотрению формы разрывных образцов для определения прочности при растяжении (рис. 101). В специальных случаях прочность можно определять также на круглых образцах. Для оценки качества готовых деталей пригодны технологические испытания на удар и изгиб. На рис. 102 дано сравнение ударной вязкости для образцов с надрезом и без надреза, компактных (армко-железо) и спеченных из двух различных сортов железного порошка. Там же показано влияние температуры и формы образцов.

Твердость определялась по глубине проникновения индентора.

В другой работе Швальбе [33] дан обзор методов испытаний, применяющихся сейчас в промышленности. Различают три группы свойств, определяющих качество порошков.

1. Химический состав, в частности содержание кислорода, других посторонних примесей и нерастворимых включений.

2. Геометрические характеристики частиц. Сюда относятся форма и распределение частиц по размерам. Особое значение имеет графическая интерпретация результатов по Розину и Раммлеру.

3. Технологические свойства, в том числе насыпной вес, текучесть, уплотняемость и прочность при изгибе прессованных брикетов.

Эти свойства и микроструктура частиц, характеризующие порошок, собраны в специальной карте (сертификате). Приведены характерные данные для различных железных порошков, употребляемых в настоящее время. Наиболее подходящим для порошковой металлургии является шведский электролитический порошок. В американской практике применяют главным образом порошок, получаемый из губчатого железа.

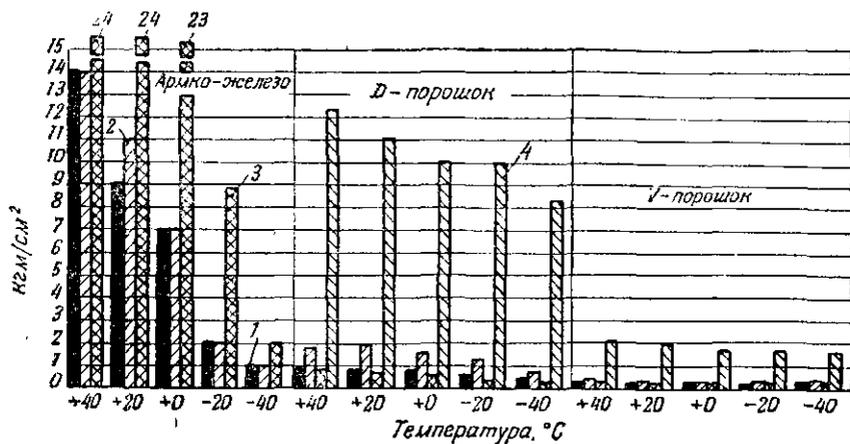


Рис. 102. Ударная вязкость компактного армо-железа и спеченного железа из двух сортов порошка в зависимости от температуры испытания и формы образцов (Швальбе):

1 — круглый надрез; 2 — малый острый надрез; 3 — большой острый надрез; 4 — без надреза

Свойства спеченного железа в зависимости от сорта и качества порошка исследовал Бенш [34]. В экспериментах были использованы вихревой порошок, различные распыленные порошки (DPG, D), порошок, восстановленный из руды (губка) и прокатной окалины. Важнейшей характеристикой для оценки порошков при изготовлении изделий является плотность, получаемая при определенном давлении прессования; прочность спеченных деталей непосредственно зависит от плотности. На рис. 103 показано влияние отжига после измельчения на зернистость, объем свободной насыпки и утряски порошка.

Измерение электросопротивления также позволяет оценить свойства различных сортов порошков и роль зернистости.

Бенш установил, что при горячем прессовании выбор порошка не имеет существенного значения, если требуется только высокая прочность. Выбор же температуры прессования зависит от природы порошка. Мягкий железный порошок уже при 500° дает прочные и плотные изделия, в то время как для порошка чу-

гуна необходима температура не ниже 1000° . При одностороннем холодном прессовании можно достигнуть плотности 7 г/см^3 и прочности при растяжении до 20 кг/мм^2 ; если нужны более высокие свойства, применяют многократное прессование.

В производстве ведущих снарядных поясков в Германии и за границей во время войны применяли специальные испытания. Полученные результаты представляют интерес и для других областей применения спеченного железа, так как они характеризуют поведение материала при деформации.

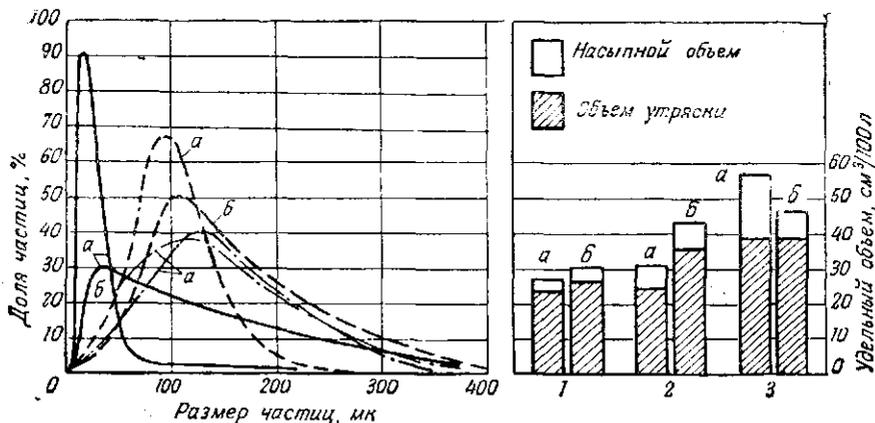


Рис. 103. Влияние отжига и повторного измельчения на зернистость и объем насыпки и утряски порошков железа (Бенц):

a — до отжига; *b* — после отжига;
 1 — распыленный порошок с исходной величиной частиц до 0,3 мм; 2 — восстановленный порошок с исходной величиной частиц до 0,15 мм; 3 — вихревой порошок с исходной величиной частиц до 0,06 мм

Дэйл [35] сравнивает методы испытания в Германии и США. Технологическая проба на деформируемость спеченных направляющих колец скручиванием показана на рис. 104.

Для определения прочности предложен особый метод. В испытуемое кольцо вкладывают от 6 до 12 сегментов, в середине эти сегменты образуют круглое отверстие, через которое при помощи гидравлического устройства проталкивают конический стержень. Раздвигающиеся сегменты растягивают и разрушают кольцо. Внешнюю поверхность сегментов смазывают; трение между стержнем и внутренними поверхностями сегментов уменьшают до минимума, используя шариковые подшипники.

Усталость материалов из спеченного железа и стали исследовали Гемпель и Вимер [36]. Порошки распыленного, восстановленного из руды (шведская губка) и вихревого железа с присадками графита прессовали в брикеты под разными давлениями

до различной плотности. Науглероживание брикетов из вихревого железа в смеси с графитом производили в очищенном азоте при 1200° в течение 8 час. Из спеченных брикетов (1150° , 2 часа, водород) готовили образцы нужной формы для испытания при переменной нагрузке. Давление прессования было равно 4, 6 и 7 т/см^2 , а плотность $6\text{--}7,2 \text{ г/см}^3$. Прочность спеченных железных образцов при растяжении составляла $11\text{--}24,3 \text{ кг/мм}^2$, стальных $35,5\text{--}53,8 \text{ кг/мм}^2$. Испытания на усталость проводили на машине типа Шенка при 1500 циклах в минуту. Результаты испытаний

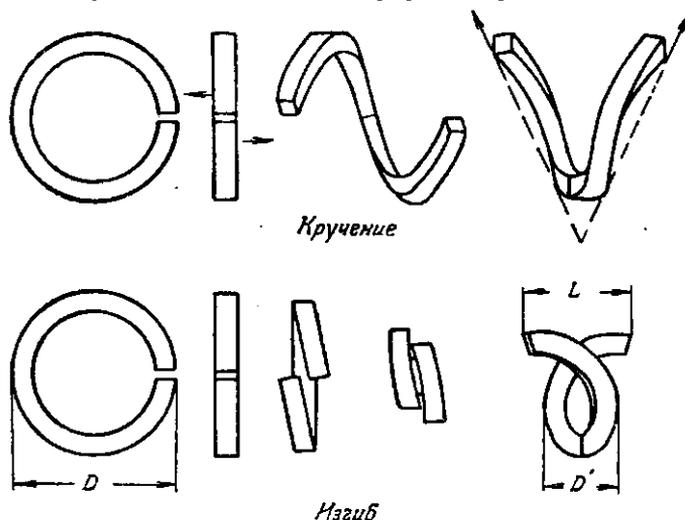


Рис. 104. Испытания спеченных направляющих колец (Дейл)

представлены на рис. 105. Предел усталости при переменном изгибе падает с уменьшением плотности. Спеченная сталь той же плотности имеет прочность примерно в два раза большую, чем железо. На рис. 106 показаны твердость по Бринелю, прочность при растяжении и предел усталости спеченного железа и стали в зависимости от плотности образцов (сравнительные испытания мягкого компактного железа дали предел усталости при переменном изгибе $12\text{--}16,5 \text{ кг/мм}^2$). Отношение предела усталости к прочности при растяжении для спеченного железа лежит в интервале $0,3\text{--}0,45$.

Кроме предела усталости плоских образцов при изгибе, был определен также предел усталости при кручении. Проведено сравнение пределов усталости спеченных материалов с тем же свойством стали, литого и ковкого чугуна, стального литья, литых, а также деформированных легких металлов и сплавов. Если сравнивать материалы с одинаковой прочностью при растя-

жении, то литые железо и сталь обладают лишь несколько большим пределом усталости, а предел усталости литых деформированных сплавов намного превосходит предел усталости спеченных железных материалов.

Методами порошковой металлургии можно получать пористые жаропрочные материалы и изделия (так называемые «потеющие» детали). Турбинные лопатки, например, охлаждают, подавая изнутри охлаждающую жидкость или газ к внешней поверхности лопатки, находящейся в соприкосновении с горячими

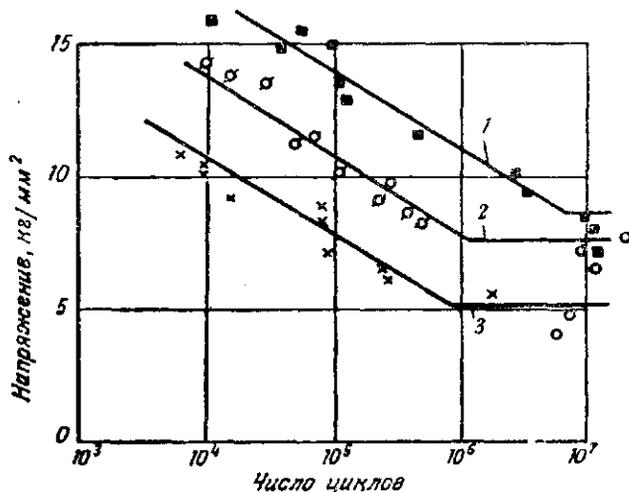


Рис. 105. Линия Велера при испытаниях на переменный изгиб образцов спеченного железа (центробежное распыление). Плоские образцы; 1500 об/мин (Хемпель и Вимер):

1 — удельное давление прессования 8 т/см^2 , плотность $6,95 \text{ г/см}^3$; 2 — удельное давление прессования 6 т/см^2 , плотность $6,65 \text{ г/см}^3$; 3 — удельное давление прессования 4 т/см^2 , плотность $6,20 \text{ г/см}^3$.

газами (см. гл. X). Эффективность охлаждения зависит от сорта порошка, из которого изготовлена лопатка, в том числе от формы и размеров частиц.

Ленель и Рин [37] сообщают о получении и испытаниях этого типа материалов: прежде всего об определении длительной прочности, о проницаемости охладителя, а также о прочности при растяжении при комнатной температуре. Длительную прочность определяли при 593° ; форма и размеры образцов показаны на рис. 107. Средняя часть плоских образцов обточена по цилиндру, плоские их концы заложены в специальные оправки. Результаты опытов выражены в виде диаграмм длительной прочности. На

рис. 108 показана одна из таких диаграмм для нержавеющей хромоникельмолибденовой стали состава: 0,10% углерода, 0,02% фосфора, 2,70% кремния, 17,50% хрома, 0,61% марганца, 10,65% никеля, 0,008% серы, 2,55% молибдена.

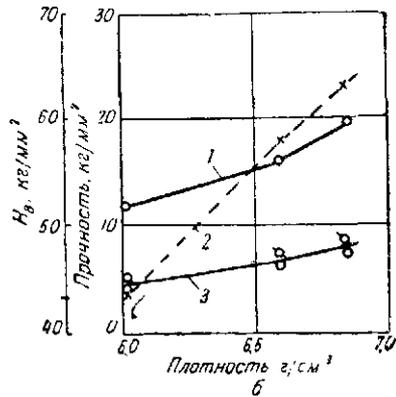
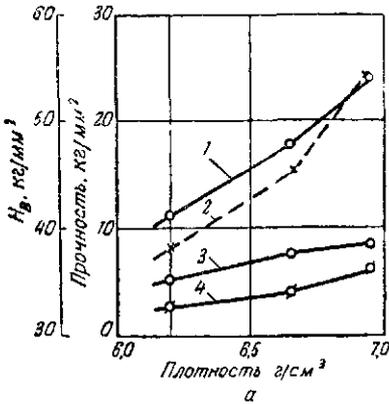
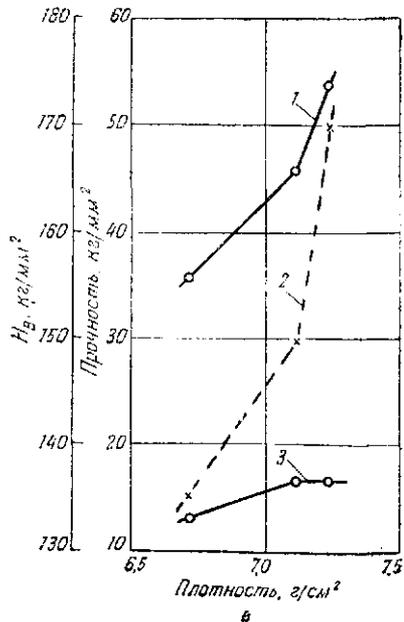


Рис. 106. Влияние плотности на механические свойства спекеного железного порошка компактного (а) и восстановленного (б) и стали (в) (Хемпель и Вймер):

1 — предел прочности при растяжении;
2 — твердость по Бринелю, шарик 2,5 мм, нагрузка 62,5 кг; 3 — предел усталости при переменном изгибе, 10^7 циклов;
4 — предел усталости при переменном кручении, 10^7 циклов



Воздушная проницаемость определена на образцах в форме шайб диаметром 44,5 и толщиной 1,5 и 3,8 мм с помощью установки, показанной на рис. 109. Давление и скорость воздуха определяли до его прохождения через образец; давление за шайбой

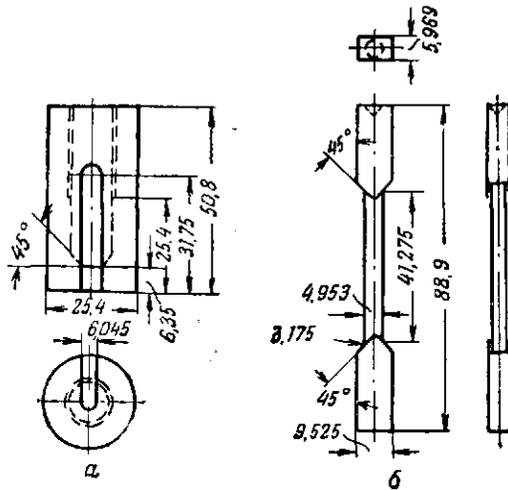


Рис. 107. Приспособление (а) и образцы (б) для испытаний на длительную прочность (Ленель и Реен)

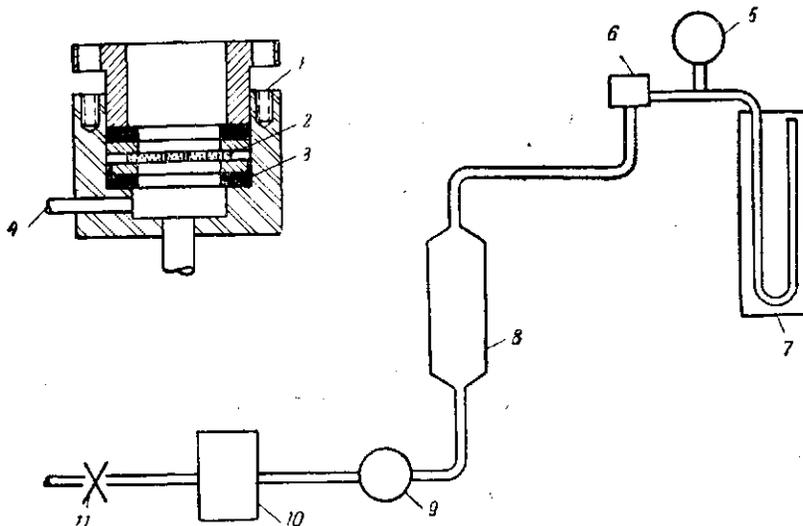


Рис. 108. Схема прибора для определения проницаемости:
 1 — установочные винты; 2 — образец; 3 — резиновое кольцо; 4 — к манометру;
 5 — измеритель давления; 6 — держатель образца; 7 — манометр; 8 — измеритель
 воздушного потока; 9 — регулятор давления; 10 — уравниватель давления; 11 — вен-
 тиль (Ленель и Реен)

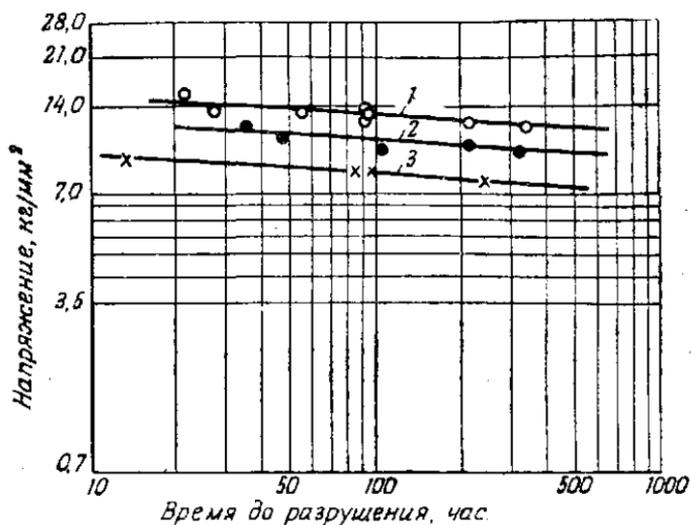


Рис. 109. Длительная прочность спеченной нержавеющей стали 316 с различным коэффициентом проницаемости (Ленель и Реен):

1 — $3 \cdot 10^{-10}$ см²; 2 — $1,6 \cdot 10^{-10}$ см²; 3 — $0,8 \cdot 10^{-10}$ см²

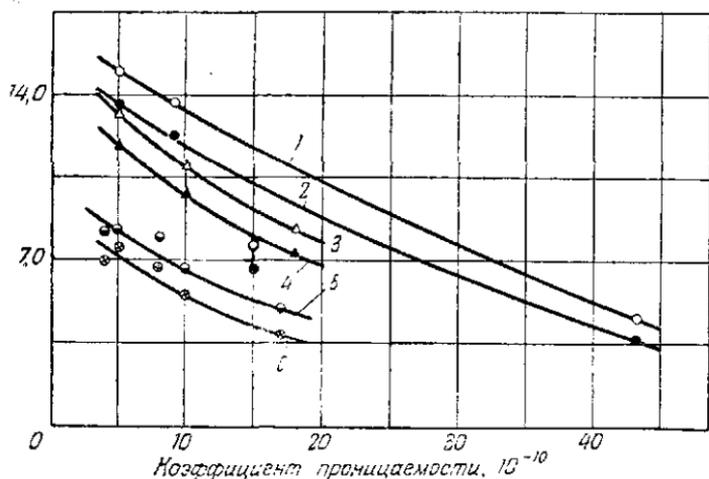


Рис. 110. Длительная прочность пористой нержавеющей стали при 593° в зависимости от проницаемости (Ленель и Реен):

1 — сталь марки 302В, 100 час.; 2 — то же, 500 час.; 3 — сталь марки 316В, 100 час.; 4 — то же, 500 час.; 5 — сталь марки 318В, 100 час.; 6 — то же, 500 час.

принимали равным внешнему давлению воздуха — одной атмосфере. Коэффициент проницаемости α рассчитывали на единицу поверхности по следующему соотношению:

$$\frac{G_w}{\gamma_0} = \frac{\alpha}{P_1^2 - P_0^2} \cdot \frac{2P_0 H}{\mu},$$

где G_w — скорость продувки на единицу поверхности, $г/см^2 \cdot сек$;

γ_0 — плотность газа, при давлении P_0 , $г/см^3$;

μ — вязкость, $г/см^2 \cdot сек$;

H — высота пробы, $см$;

P_1 — давление со стороны продувки, $г/см^2$;

P_0 — давление со стороны выхода воздуха, $г/см^2$.

Пористость материала в процентах рассчитывали по формуле

$$П\% = \frac{\gamma_k - \frac{A}{B - C}}{\gamma_k} \cdot 100,$$

где γ_k — плотность компактного материала того же состава;

A — вес спеченного образца;

B — вес образца в воздухе после пропитки маслом;

C — вес пропитанного маслом образца в воде.

Как уже упоминалось, и прочность и проницаемость зависят от сорта порошка и условий его получения. Ленсель и Рин установили связь между проницаемостью и прочностью.

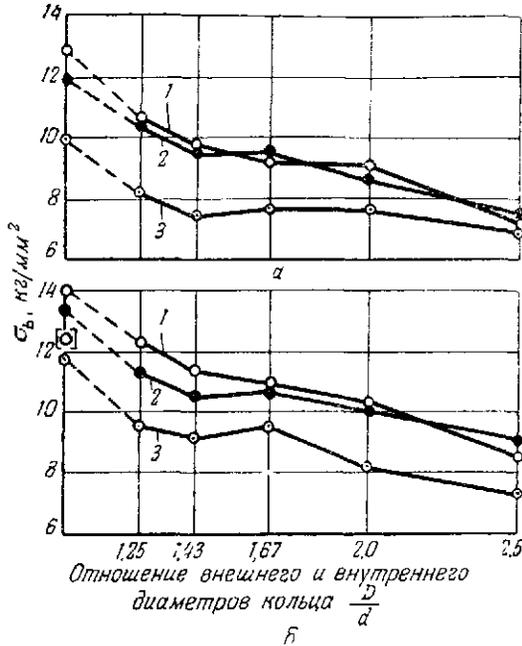
Одна такая зависимость представлена на рис. 110. По оси ординат отложена длительная прочность, а по оси абсцисс для различных марок исследованной стали отложен коэффициент проницаемости, измеренный на соответствующих образцах. Кроме упомянутой ранее хромоникелемолибденовой нержавеющей стали, были исследованы еще два типа порошковой нержавеющей стали — обычной 18/8 и улучшенной с 18% хрома, 12% никеля, 2,4% молибдена и 1,1% ниобия.

Полученные результаты показали, что для исследованных порошков отношение проницаемости к прочности не зависит от размера частиц. Температура спекания примененной стали ограничивалась 1260°, так как выше трудно было регулировать усадку, а также плотность, пористость и проницаемость. Заметим также, что длительная прочность пористых образцов из нержавеющей стали, содержащей молибден, в два раза выше, чем для стали без молибдена.

В ряде случаев важно сопротивление спеченных железных деталей изменению формы под давлением. Биретт и Хевелл [38] провели эксперименты при статической нагрузке кольцеобразных образцов с определенным отношением внутреннего и внеш-

него диаметров. Для сравнения были проведены также опыты с образцами из прокатанной стали. В образцах, которые испытывали на обычном приборе для разрыва колец, в зависимости от отношения внешнего диаметра D к внутреннему d возникали различные напряжения, влияющие на прочность. На рис. 111

Рис. 111. Прочность спеченных кольцеобразных брикетов железа, спрессованных при давлении 2,5 (а) и 3 т/см² (б) (Биретт и Хевель):
1 — частицы размером до 0,06 мм; 2 — до 0,15 мм; 3 — до 0,4 мм; D — диаметр наружный; d — внутренний (кольца)



показана зависимость прочности при растяжении от отношения диаметров для двух различных давлений прессования. Если наибольшее напряжение в крайних точках образца обозначить через $\sigma_{\text{макс}}$, среднее напряжение — через σ_m , то отношение $\sigma_{\text{макс}}/\sigma_m$ представляет собой коэффициент формы (α_k). При отношении $D:d=1$ коэффициент формы α_k также равен единице; при отношении $D:d=3,44$ — $\alpha_k=4,8$. Основываясь на этих предельных значениях α_k и исходя из отношения прочности при растяжении к прочности кольца, Биретт и Хевель вычислили по данным экспериментов коэффициент формы. Этот коэффициент, обозначенный $\alpha_{k\text{эфф}}$, равен σ_b/σ_k . Прочность при растяжении σ_b определяли на обычных плоских образцах; прочность колец σ_k — при разрыве самих колец. В дальнейшем авторы ввели эффективный коэффициент концентрации напряжений k , который определяется по формуле:

$$k = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\sigma_b}{\sigma_k}$$

Этот коэффициент не аналогичен коэффициенту β_k , введенному Тумом.

Образцы изготовляли из вихревого порошка различной зернистости при давлении прессования от 2,5 до 3,0 т/см². Плотность колец изменялась от 5,60 до 6,32 г/см³, плотность плоских образцов от 5,30 до 5,88 г/см³. Прочность при растяжении увеличивается с уменьшением отношения $D : d$, достигая максимального значения для плоских образцов. Коэффициент концентрации напряжений k сильно уменьшается при увеличении отношения диаметров и для спеченных образцов имеет большие значения, чем для образцов прокатанной стали. Действительный коэффициент формы $\alpha_{k\text{эфф}}$ для стали лишь несколько превышает 1, для спеченного железа, напротив, он может достигать 1,9. В этом случае он увеличивается с увеличением отношения диаметров. Это означает, что в спеченном железе заметно сказываются концентрации напряжений. Высокие давления прессования и более тонкие порошки дают лучшее значение этого отношения и приближают его к соответствующим значениям для стали.

Значения коэффициента концентрации напряжений k и коэффициентов формы α_k и $\alpha_{k\text{эфф}}$ в зависимости от отношения диаметров кольцеобразных образцов для различных видов спеченного железа показаны на рис. 112. Там же для сравнения даны аналогичные значения для стали.

Физико-механические свойства спеченных железных материалов и обычной стали сравнивали Микрюков и Поздняк [38а]. Кроме твердости, прочности при растяжении и сжатии и удлинения, они исследовали также теплопроводность и электропроводность. Для спеченных образцов отношение прочности к твердости по Бринелю с увеличением содержания углерода проходит через максимум.

Магнитные свойства спеченного железа исследовал Айзенкольб [39]. Спеченное железо все шире применяют в электротехнике для полюсных башмаков магнитов, различной арматуры, небольших генераторов, различных деталей многочисленных электрических, распределительных и регулирующих приборов.

Исследования проводили на кольцах с внутренним диаметром 35 и внешним 45 мм, изготовленных из различных порошков: вихревого разной зернистости, распыленного, оксалатного, восстановленного из прокатной окалины, полученного истиранием электролитического и карбонильного. Коэрцитивную силу и остаточный магнетизм измеряли после намагничивания в магнитном поле 50 эрст; проницаемость и индукцию — в таком же поле. После предварительного прессования до плотности 6,0 г/см³ и спекания в водородe в течение 2 часа кольца допрессовывали до плотности 7,0 г/см³ и отжигали при 1050°. Для дальнейшего по-

вышения чистоты и плотности железа образцы повторно спекали в водороде при 1250° .

Были проведены эксперименты на беспористых откованных и отожженных проволоках, полученных из различных прессованных и спеченных порошков. Коэрцитивная сила спеченного железа с 10% пор оказалась равной примерно 2 эрст; различие исходных порошков очень мало влияло на эту величину. Пористость

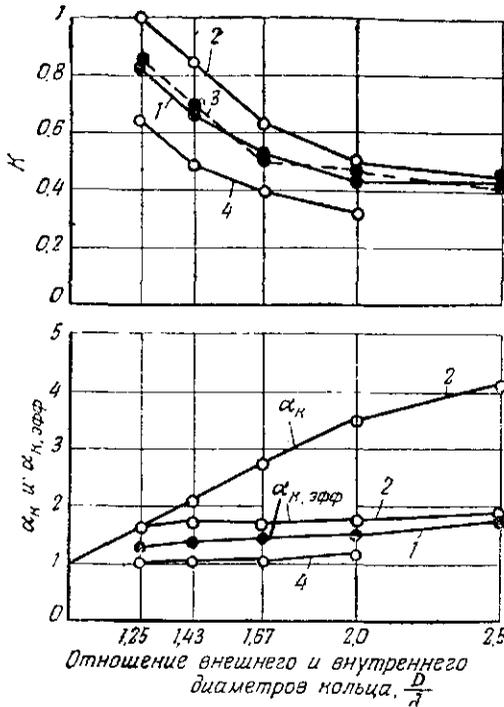


Рис. 112. Величины k и $\alpha_{\text{эфф}}$ для стали и спеченного железа (Бирст и Хевель):
 1 — частицы до 0,06 и 0,15 мм, давление прессования 2,5 и 3 т/см²; 2 — частицы до 0,4 мм, давление прессования 2,5 т/см²; 3 — то же, давление прессования 3 т/см²; 4 — компактная сталь

сильно влияет на коэрцитивную силу, если порошки тонкие (механически измельченные, оксалатные и карбонильные). Коэрцитивная сила проволоки, полученной из спеченных прутков технического железа, после 8-часового отжига в водороде при 1200° равна 1 эрст. Значительно ниже коэрцитивная сила образцов, полученных из чистых порошков (оксалатного, электролитического и карбонильного). Минимум коэрцитивной силы (0,10 эрст) показывает проволока из карбонильного порошка.

Комитет порошковой металлургии Союза немецких металлургов и Союза немецких инженеров в течение последних лет выпустил (в составе сборника по испытаниям железа и стали) инструкции по исследованию изделий порошковой металлургии. В инструкции 0080 определен порядок отбора проб металлических порошков до и после наполнения порошком контейнеров. В инструкции 0081 описано определение зернистости ситовым анализом с использованием шкалы размеров по Розину и Раммлеру. В других инструкциях изложен порядок определения объемов насыпки и утряски (0083), прессуемости (0085), прочности при изгибе прессованных образцов (0086), формустойкости¹ (0087), спекаемости (0088), нерастворимых примесей в железном и медном порошках (0091).

Барабанная проба служит для оценки сопротивления брикетов истиранию, выкрашиванию и скалыванию. Испытание проводят в стальном цилиндрическом барабане (рис. 113). Барабан вращается вокруг горизонтальной оси, к стенке его прикреплена продольная ударная пластинка. Исследуемые брикеты диаметром 10 мм и высотой 5 мм (одновременно испытывают 5 шт.) помещают на 15 мин. в барабан, вращающийся со скоростью 60 об/мин. До и после испытания образцы взвешивают. Потеря веса, выраженная в процентах, определяет прочность граней.

Уплотняемость порошков выражается зависимостью плотности брикетов от приложенного давления прессования. Рекомендуется давление прессования 2 т/см^2 при навеске 5 г.

Спекасмость металлических порошков определяют на разрывных образцах, полученных в определенных условиях, измеряя прочность при растяжении и удлинение после разрыва и определяя дефекты спекания и плотности спеченных образцов.

Для оценки качества смазок, применяемых при прессовании железного порошка [39а], применяют приспособление, состоящее в основном из пресс-формы для цилиндрических образцов и позволяющее измерить перепад давлений между концами верхнего и нижнего пуансонов, вызванный трением о стенки. Было установлено, что при прессовании порошков железа, пержавающей стали и меди трение о стенки пресс-формы имеет большое значение. Лучшей смазкой оказалась стеариновая кислота, затем аквадаг и сульфид молибдена. Соотношение между основными параметрами, определяющими потери на трение, может быть выражено следующим уравнением:

$$I_{\Pi} \frac{P_{\text{тр}}}{P} = - \frac{G}{kD^3},$$

где P — приложенное усилие;

$P_{\text{тр}}$ — потери на трение о стенки пресс-формы;

¹ Определение прочности граней барабанной пробой.— *Прим. ред.*

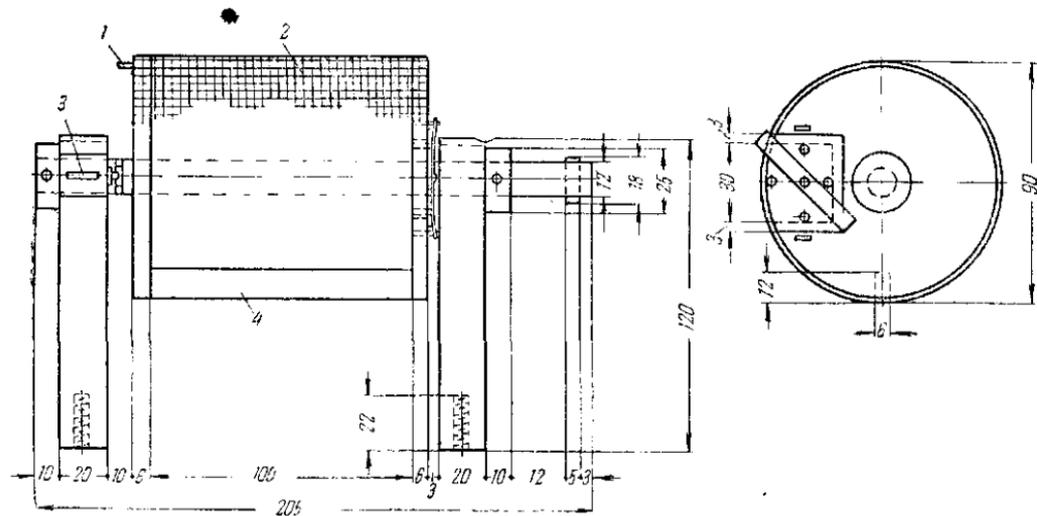


Рис. 113. Установка для «барабанной» пробы:

1 — счетчик ударов; 2 — ситовое полотно; 3 — счетчик оборотов; 4 — стальной лист

- G — вес порошка;
 D — диаметр образца;
 k — константа, характеризующая смазку.

ЛЕГИРОВАННАЯ СПЕЧЕННАЯ СТАЛЬ

Для изготовления легированной спеченной стали имеются различные возможности. Такую сталь можно получать из соответствующих легированных порошков, из смесей порошков легированием в процессе спекания или специальной термической обработкой и, наконец, пропиткой жидким легирующим металлом каркасов, спеченных из порошков железа или нелегированной стали (последний способ см. в гл. XVII). Массовое производство деталей из легированной порошковой стали представляет большой интерес для современного развития порошковой металлургии.

В работе Комстока и Шоу [40] рассмотрен ряд железных и нежелезных сплавов, получаемых из легированных порошков. Характерная особенность таких порошков заключается в том, что состав каждой частицы соответствует составу всего сплава, поэтому можно ожидать значительного соответствия физических свойств компактных и порошковых сплавов одного состава.

Комсток и Шоу приводят примеры обработки порошков стали различного состава: спокойной углеродистой с 0,15% С и 0,7% Mn, углеродистой инструментальной с 1,07% С, конструкционной никельмолибденовой стали с 0,20 и 0,30% С (около 2% Ni и 0,3% Mo). Порошок конструкционной легированной стали (около 0,20% С) прессовали предварительно в холодном состоянии под давлением $7,9 \text{ т/см}^2$, а затем подвергали горячему прессованию при 1400° под давлением $0,87 \text{ т/см}^2$ в течение 6 мин. Для сравнения был исследован образец из обычной промышленной стали того же состава после закалки в масле и отпуска на твердость $45 R_c$. Порошковые образцы показали прочность при растяжении 151 кг/мм^2 , а компактные — 149 кг/мм^2 . Аналогичные эксперименты были проведены и с другими перечисленными марками стали. Установлено, что стали, полученные горячим прессованием легированных порошков, обладают теми же свойствами, что и компактные материалы. Термическая обработка влияет на оба вида материалов одинаково. В основном это относится и к структуре. Материалы из легированного порошка, изготовленные холодным прессованием и спеканием, обладают низкими физическими свойствами. В этом случае только после термической обработки и допрессовки можно получить удовлетворительные свойства.

Спеченными марганцовистыми сталями занимались Бенессовский и Киффер [41]. При исследовании спеченной карбонильной

стали выяснилось, что обычные спеченные углеродистые стали даже при применении очень высоких давлений прессования уступают по механическим свойствам литым сталям того же состава. Лучшие результаты могут быть получены только при применении горячего прессования или многократного прессования и спекания. Целью данной работы было установить, можно ли методом однократного прессования и спекания изготовить низко- и высоколегированную марганцовистую сталь из смеси порошков вихревого железа (размер частиц менее 0,15 мм) и механически измельченного 90%-ного ферромарганца (частицы менее 0,06 мм). Образцы с различным содержанием марганца (от 2 до 16%) и графита (от 0 до 2%) готовили в виде шайб диаметром 25 мм и высотой 10 мм прессованием под давлением 4, 6 и 8 т/см². С увеличением содержания марганца плотность прессованных брикетов уменьшается. Несмотря на высокое сродство марганца к кислороду, спекание можно проводить в неочищенном водороде, если в смеси порошков присутствует металл, образующий с марганцем твердые растворы (как в данном случае). Образцы спекали в закрытых графитовых ящиках в засыпке из порошка окиси алюминия. Образцы, содержащие до 1% углерода, спекали при 1200°, с большим содержанием углерода — при 1140°. Чем больше содержание марганца, тем ниже должна быть температура спекания. Для гомогенизации достаточна 4-часовая выдержка при спекании. Зависимость твердости по Виккерсу от содержания марганца и углерода имеет максимумы; на их величину влияет пористость образцов. Это связано с тем, что при содержании марганца от 4 до 10% появляется мартенситная структура. При увеличении содержания углерода максимум твердости смещается в сторону меньшего содержания углерода. Разброс значений прочности определяется различной плотностью образцов. Хотя изготовление разрывных образцов из твердой и износоустойчивой марганцовистой стали связано со значительными трудностями, испытание на микромашине Шевенара все же было проведено. Здесь также обнаружен максимум при 4% марганца (рис. 114). При закалке марганцовистой стали подходящего состава твердость увеличивается; впрочем, структура марганцовистой стали никогда не бывает однородной.

Были проведены также опыты пропитки различной марганцовистой стали медью и медными сплавами. При высоком содержании марганца медь проникает только в поверхностные слои пропитываемого тела. Это объясняется образованием жидкой фазы, содержащей углерод, медь, марганец и железо и частично закупоривающей поры. Можно получить безупречную пропитку, применяя сплавы меди с марганцем. Пропитка медью повышает поверхностную твердость. Максимальная твердость по Виккерсу непропитанной и термически необработанной стали составляет

около 250, не пропитанной, но закаленной стали 300, пропитанной и закаленной до 600 единиц. Киффер и Бенесовский объясняют это тем, что марганец существенно снижает критическую скорость закали, а присутствующая медь способствует образованию дисперсных выделений.

Повышение твердости в результате превращения накладывается на процесс дисперсионного твердения, и в зависимости от

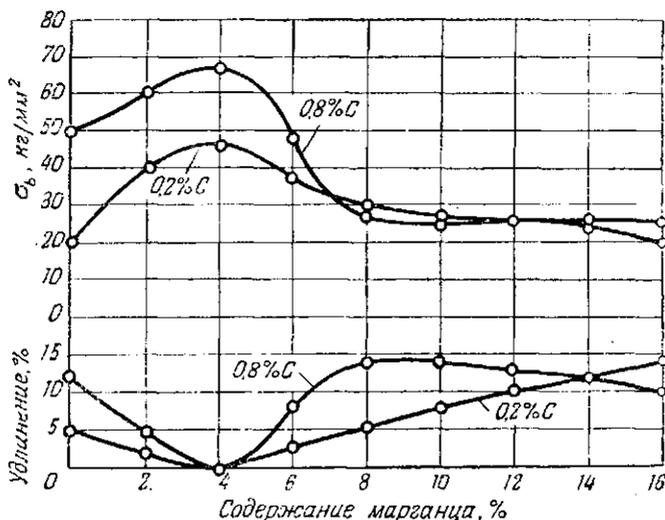


Рис. 114. Механические свойства спеченной марганцевой стали (Бенесовский и Киффер)

состава сплава конечная твердость достигает больших или меньших значений. На рис. 115 показана твердость марганцовистой стали, пропитанной медью, в зависимости от содержания углерода и марганца.

Из полученных результатов следует, что пропитка спеченных пористых образцов марганцовистой стали медью позволяет получать стойкие на износ материалы, поддающиеся термической обработке. Так как эти материалы обладают хорошей прочностью и сравнительно хорошим удлинением, то они могут быть использованы для самых различных целей.

Получением спеченной никелевой стали занимался Бенесовский [42, 43]. Более ранние исследования такой стали показали, что для получения равновесной структуры необходимы длительные выдержки и высокие температуры спекания.

Из вихревого порошка железа (размер частиц менее 0,15 мм), карбонильного порошка никеля и тонкого порошка графита полу-

чали смеси различного состава. Наибольшее количество присадок — 14% никеля и 0,7% графита.

Под давлением 6 т/см^2 были спрессованы плоские разрывные образцы. Спекание вели при 1220° в течение 4 час. в проходных печах в закрытых графитовых лодочках в атмосфере сухого водорода. Сплавы железа с никелем, не содержащие углерод, спекали в железных лодочках в течение 4 час. при 1280° . Образцы, предназначенные для допрессовки, спекали при 900° , затем уплотняли

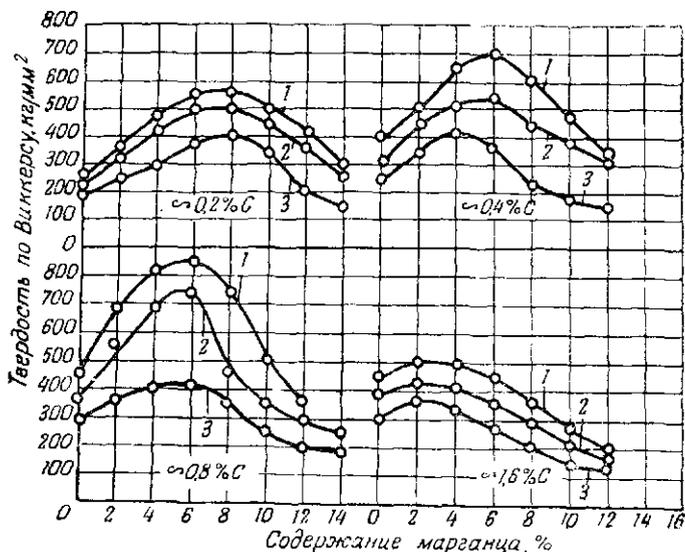


Рис. 115. Твердость по Виккерсу спеченной и пролитанной медью марганцевой стали при давлении прессования 8 (1), 6 (2) и 4 т/см^2 (3) (Бенесовский и Киффер)

под давлением 8 т/см^2 и окончательно спекали при 1280° . Максимальные значения твердости по Виккерсу образцов с различным содержанием углерода и никеля соответствуют сплавам с 8–12% Ni. Другая зависимость наблюдается для образцов, не содержащих углерод: твердость в этом случае изменяется с изменением состава равномерно. Максимальные значения твердости соответствуют 460 единицам по Виккерсу. На рис. 116 представлена зависимость твердости от содержания никеля для образцов с различным содержанием углерода, полученных однократным и двукратным прессованием. Спеченные сплавы с низким содержанием никеля имели ферритную структуру; безуглеродистые сплавы, содержавшие 14% никеля, имели мартенситную структуру. Структура углеродистых сплавов с 14% никеля изменялась от мартенситной до аустенитной.

Принципиально показано, что спеченные сплавы имеют такие же свойства, как и обычные литые, если спекание обеспечивает полную диффузию и гомогенизацию сплава.

Получение хромистой спеченной стали затруднено из-за склонности хрома к окислению. Поверхностные окислы, образующиеся на частицах даже при незначительном содержании кислорода в защитной атмосфере, препятствуют спеканию.

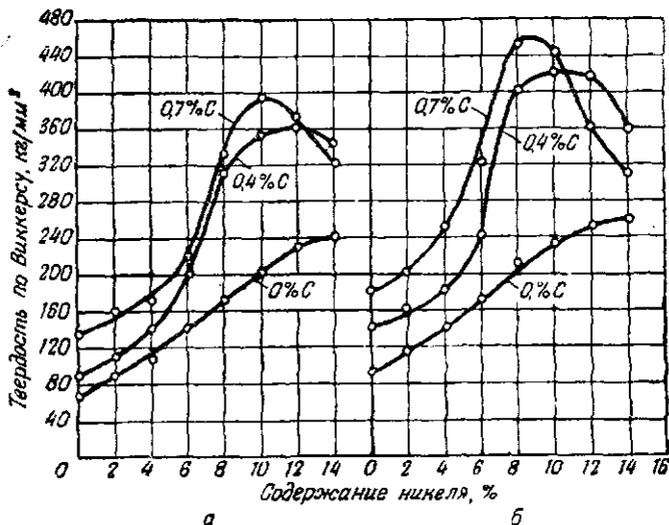


Рис. 116. Твердость по Виккерсу спеченной никелевой стали с различным содержанием углерода (Бенессовский):

а — прессование при 6 т/см²; б — двукратное прессование при 6 и 8 т/см².

Ленель и Рин [37], которые, как уже сообщалось, занимались получением и исследованием пористой нержавеющей стали, использовали легированные порошки (см. также гл. X) трех различных фракций: — 0,15 + 0,075 мм, — 0,075 + 0,044 мм и — 0,044 мм.

Для введения смазки порошок замешивали на растворе стеариновой кислоты в бензине. Прессование вели под давлением 7 т/см². Для получения определенной заданной пористости в отдельные пробы добавляли карбонат аммония. Спекание проводили в печи с муфелем из карбида кремния в водороде при 1200 и 1260° в заваренных жестяных коробках, помещенных в большой ящик. Высокая температура спекания приводила к неравномерному распределению пор. Для более равномерного нагрева образцы укладывали во внутренних коробках на толстый слой порошкообразного глинозема; глиноземом засыпали также про-

межутки между образцами. Пространство между коробками и ящиком заполняли малоуглеродистым феррохромом, который служил геттером для очистки водорода от кислорода и паров воды.

Шоу, Кноп и Грубер [43а] исследовали получение спеченной хромоникелевой стали из электролитического железа и лигатур, содержащих 80% хрома и 20% никеля, 50% хрома и 50% никеля, 20% хрома и 80% никеля. Лигатуры изготовляли методом гидридного восстановления (патент США 2287771; смеси чистых металлических порошков термически восстанавливают гидридом кальция). Полученный легированный порошок содержит мало окислов, имеет неправильную форму частиц и легко прессуется. Стали получали из смесей, содержавших 5, 10 и 20% трех упомянутых выше лигатур, прессованием под давлением 8 т/см^2 и спеканием в водороде при $1100\text{--}1200^\circ$ в течение 1—2 час. В одной серии экспериментов в смесь, кроме 10% лигатуры, вводили еще 1% графита для повышения прочности. Полученные образцы после спекания допрессовывали и подвергали термической обработке. На основании измерений плотности, прочности при растяжении, удлинения и твердости R_B можно заключить, что наибольшую прочность ($85,1 \text{ кг/мм}^2$) имеют образцы, полученные из смесей, содержащих 10% лигатуры с 50% хрома и 50% никеля, после спекания в водороде в течение 2 час. при 1200° . Введение графита приводит прежде всего к увеличению твердости. Плотность различных образцов изменяется от 6,64 до $7,15 \text{ г/см}^3$. Наибольшее удлинение (9%) имели образцы, полученные из смесей, содержащих 10% лигатуры состава 20% хрома и 80% никеля, и спеченные при 1200° в течение 1 часа.

Получение хромоникелевой стали спеканием в присутствии жидкой фазы исследовали Бенесовский и Мозер [43б]. Они прессовали смеси карбонильного железного порошка или порошка, полученного из железной губки, с легкоплавкой эвтектической лигатурой, содержащей 65% никеля, 30,5% хрома и 4,5% углерода. Эта лигатура была получена плавлением смеси, состоящей из 65% карбонильного порошка никеля и 35% Cr_3C_2 , в графитовых тиглях под водородом. Температура плавления лигатуры $1200\text{--}1250^\circ$; она очень хрупкая и может быть легко измельчена в порошок. Образцы спекали в графитовых лодочках в проходной печи в атмосфере сухого водорода при 1250° в течение 4 час. При добавлении к порошку железа 5 и 10% этой лигатуры получали стали с мартенситной структурой состава соответственно: 3,5% Ni; 1,5% Cr; 0,21% C или 6,5% Ni; 3,1% Cr и 0,44% C. Эти стали имели высокую прочность и твердость, но были сравнительно хрупкими. В структуре стали, полученной при добавке к порошку 15% лигатуры и содержавшей 9,7% Ni, 4,6% Cr и 0,67% C, имелся аустенит, повышающий вязкость стали. При ис-

пользовании тонких порошков, тщательно смешанных всухую или в присутствии жидкой среды и спрессованных под давлением от 4 до 6 t/cm^2 , спекание происходит с сильной усадкой, которая в благоприятных случаях приводит к получению плотности до 7,5 $г/см^3$. В случае применения более грубых порошков, например вихревого или распыленного, нельзя достигнуть таких хороших результатов.

Гробе и Робертс [46] провели широкие испытания свойств деталей, полученных из готовых порошков нержавеющей стали. Эти порошки имели частицы неправильной формы с размерами менее 0,15 мм и хорошо прессовались. Прессование вели при давлениях до 6,3 t/cm^2 . После 45-мин. спекания при 1230° прочность при растяжении достигала 21—28 $кг/мм^2$ при удлинении от 5 до 15%. После допрессовки и повторного спекания прочность при растяжении повышалась до 39—46 $кг/мм^2$ при удлинении от 12 до 24%. По-видимому, существенно, что исследованные хромоникелевые стали, содержащие 15—19% хрома и 1,25—12% никеля, имели в своем составе 2—3% кремния. Порошок получался светлым с небольшим содержанием окислов и с неправильной формой частиц, в то время как обычно такие порошки содержат преимущественно частицы круглой формы и плохо прессуются. Наивысшую прочность при растяжении (65 $кг/мм^2$) при удлинении 36% имели образцы из порошка стали, содержащей 17—19% Cr; 10—12% Ni; 1,75—2,5% Mo; 0,8—1,20% Nb и 2—3% Si.

Конструкция установки, использованной для центробежного распыления, показана на рис. 117.

Прецизионные детали из порошковой нержавеющей стали получали Лангхаммер и Глик [47]. По их данным, в этом случае можно уменьшить на 75% расходы на изготовление деталей в сравнении с расходами на изготовление деталей, получаемыми сейчас методами обработки резанием. Предпосылкой к этому является наличие хорошего стабильного порошка стали (подробности о получении такого порошка не приведены). В качестве примера прецизионных деталей можно назвать клапанные кулачки авиационных моторов, фильтры и самосмазывающиеся подшипники. Состав стали соответствовал низкоуглеродистой хромоникелевой стали с 17—19% Cr и 2% Mn. Трубочатые фильтры общей длиной до 1,20 м изготовляли из отдельных элементов длиной до 15 см каждый. Такие фильтры можно применять при температурах до 400°. Их используют, в частности, для отделения катализаторов из растворов. Для изготовления фильтров применяют порошки с размерами частиц от 10 до 100 мк.

Глезер [44] исследовал процессы диффузии в брикетах из порошков железа и кремния, применив метод измерения электро-

сопротивления. Сплавы с 6—10% кремния изготавливали из порошка 17%-ного ферросилиция (содержание углерода 0,02%) и электролитического железного порошка. В первой серии экспериментов образцы получали холодным прессованием и спеканием, во второй серии — горячим прессованием с отжигом. Кроме

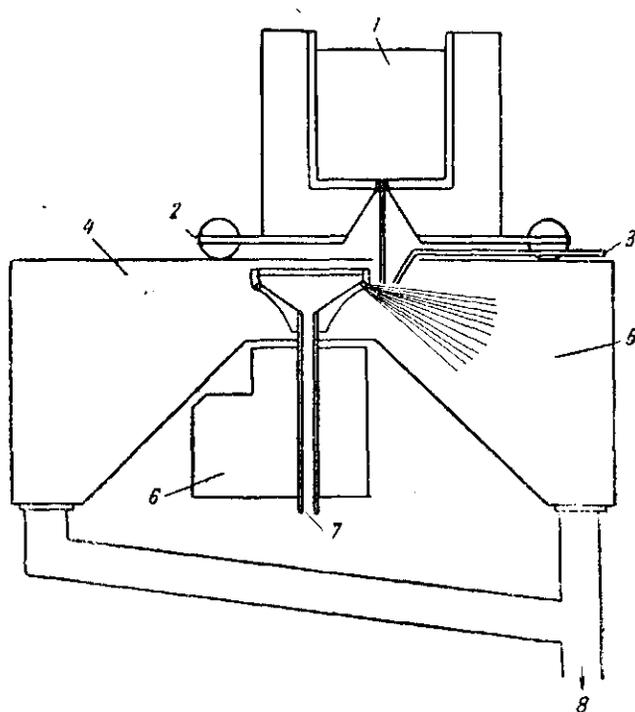


Рис. 117. Установка для центробежного распыления расплавов (Гробе и Робертс):

1 — расплав (из печи); 2 — тележка для установления струи жидкого металла; 3 — подача воды для распыления; 4 — вращающийся диск (6000 об/мин, 700 л воды); 5 — струи воды и распыленного металла; 6 — приводной механизм; 7 — возвратный ток воды (без порошка); 8 — подача порошка с водой (для обезвоживания)

того, Глезер проводил горячее прессование образцов из порошков различной зернистости, полученных измельчением спеченных сплавов. Образцы изготавливали в виде стержней длиной 75 мм, высотой и шириной 12 мм прессованием под давлением 6,3—7,9 т/см². Спекание проводили при 1180° с выдержками от 25 мин. до 9 час. Горячее прессование и последующий отжиг вели при 1180°. В третьей серии экспериментов цилиндрические образцы после прессования отжигали при 1180° в течение 24 час., а затем

измельчали в порошок. Из этого порошка горячим прессованием под давлением 700 кг/см^2 изготавливали образцы размерами $25 \times 5 \times 5 \text{ мм}$. В качестве защитной атмосферы применяли диссоциированный аммиак.

Характерной особенностью спекания сплавов железа с кремнием является вспучивание образцов, которое вызывается выделением газов при нагреве в области низких температур. При отжиге образцов, полученных горячим прессованием, вспучивания не происходит.

Результаты первой серии экспериментов показывают, что с увеличением времени спекания пористость сильно уменьшается. Электросопротивление сплавов, содержащих 6% кремния, также уменьшается с 2100 мком для неспеченных образцов до 90 мком для образцов после 9-часового спекания. Для образцов с 10% кремния электросопротивление уменьшается менее значительно. Интересно, что во второй серии экспериментов, несмотря на сильное уменьшение пористости, сопротивление горячепрессованных образцов с 6% кремния увеличивается от 25 мком до 87 мком после 9-часового отжига. И здесь, при содержании 10% кремния, в сплаве происходят меньшие изменения. Во всех экспериментах были получены сплавы с относительной плотностью 90—96%. Их электрическое сопротивление колеблется около 100 мком . При однократном прессовании и спекании образцов электропроводность увеличивается за счет увеличения металлической связи между частицами. При горячем прессовании также образуется связь между металлическими частицами, но происходит лишь незначительная диффузия внутрь частиц; в этом случае ток проходит через частицы железа, обладающие хорошей проводимостью. При последующем отжиге происходит диффузия кремния в частицы железа, приводящая к образованию твердых растворов и к увеличению в связи с этим электросопротивления. Возможно также, что повышение электросопротивления вызывается образованием двойных карбидов железа и кремния по границам зерен. В третьей серии экспериментов конечная величина электросопротивления определяется использованием легированных порошков, поэтому при прессовании и отжиге уже нельзя ожидать дальнейшего изменения сопротивления.

Вэхтель [45] исследовал микроструктуру порошковых сплавов железа с кремнием, в частности с 6% кремния. В этих сплавах наблюдаются псевдоструктуры, которые могут привести к ошибочным заключениям. Следует также учесть влияние углерода, попадающего из графитовой пресс-формы.

Травление шлифов горячепрессованных образцов пикриновой кислотой позволяет установить глубину диффузии кремния в железо. Вэхтель нашел такую зону диффузии, в которой содержит-

ся, по-видимому, от 5 до 15% кремния. Образцы, спеченные в течение 25 мин. при 1180°, имеют сложную структуру. На шлифах в большинстве случаев можно различить три, а иногда даже четыре фазы.

Производство спеченных железа и стали, содержащих медь, приобрело существенное значение. Присадки меди оказывают значительное влияние на изменение размеров при спекании и на прочностные свойства. Работа Куцмика и Маца [48] посвящена исследованию усадки и роста во время спекания брикетов из железа и меди. При температурах спекания, превышающих температуру плавления меди, происходят значительные объемные изменения — сильный рост или сильная усадка.

Наибольшую прочность, но при этом и наибольший рост, показали образцы, содержащие 7—10% меди и спеченные при 1150°. При более высоких температурах спекания рост уменьшается. Рост можно также уменьшить присадкой графита (до 1%) или порошка чугуна; это сопровождается науглероживанием и увеличением твердости и прочности. Причиной роста является различная шероховатость поверхности частиц использованных железных порошков. При незначительной шероховатости частиц расплавленная медь под действием капиллярных сил проникает в зазоры между частицами и вызывает расширение образцов; при сильной шероховатости большая часть меди «абсорбируется» на поверхности частиц.

Присадка органических веществ, испаряющихся при высоких температурах, например каменноугольного пека, способствует образованию новых пор и этим уменьшает расширение.

Аналогичные исследования провел также Чиглиено [13]. Он использовал смеси порошка шведского губчатого железа, содержащие до 15% меди и 1% графита и небольшое количество стеарата алюминия в качестве смазки.

Давление прессования изменялось в пределах от 4 до 11 т/см², а температура спекания от 900°. Спекание проводили в проходной печи. При максимальной температуре образцы находились всего лишь 2 мин. Для изменения времени спекания часть брикетов пропускали через печь второй раз. Механические свойства улучшались с увеличением содержания меди, температуры спекания, давления прессования и времени спекания. Значительная часть экспериментов была посвящена изменению размеров при спекании. Без присадок меди всегда происходила усадка, при наличии присадок появлялась склонность к росту, причем с увеличением содержания меди рост увеличивался, особенно в направлении, перпендикулярном направлению прессования. Это явление объясняется влиянием газов, «захлопнутых» в брикетах при прессовании или образовавшихся при химических реакциях в процессе спекания. Присадки меди не только улучшают проч-

ностные свойства, но также позволяют уменьшить изменение размеров при спекании благодаря снижению усадки. На рис. 118 показаны изменения размеров брикетов диаметром 6 мм, высотой 10 мм в направлении, параллельном и перпендикулярном направлению прессования, при различных условиях экспериментов.

Промышленные спеченные материалы системы железо — медь исследовал также Цапф [49]. По содержанию меди и по методам получения он разбивает эти материалы на три группы:

1) спеченные материалы из железа с 15—25% меди, получаемые пропиткой спеченного железа расплавленной медью;

2) спеченные материалы с 5—10% меди, получаемые однократным прессованием и спеканием механической смеси железного и медного порошков;

3) спеченные материалы с 0,5—1,0% меди, получаемые также из смеси порошков с применением многократного прессования и спекания.

Цапф сравнивает области применения, преимущества и недостатки этих трех типов материалов. Лучшими механическими свойствами обладает спеченная сталь, получаемая методом двукратного прессования и содержащая минимальные количества меди. Применение сравнительно дорогого электролитического порошка и необходимость проведения дополнительных операций прессования и спекания сопровождаются, конечно, повышенными расходами. Такие материалы применяют главным образом для изготовления деталей швейных машин, велосипедов, мотоциклов, автомашин и оружия, где наряду с высокой прочностью, вязкостью и стойкостью на износ существенное значение имеет точное соблюдение размеров. В табл. 23 и 24 приведены данные о влиянии вида порошка, содержания меди и условий обработки на прочность при растяжении.

Спеченные материалы, полученные пропиткой медью, будут описаны в гл. XVII.

Кестер и Раффельзинер [50, 51] исследовали азотизацию спеченного железа. Брикетывали из карбонильного, вихревого и восстановленного (губчатого) железа и из порошка RZ. Для определения влияния плотности на процессы азотирования брикеты прессовали под давлением 2 и 8 т/см². Одну часть брикетов спекали в водороде при 850° в течение 12 час., другую — при 1100° в течение 2 час. Азотирование проводили в течение 2,5; 5 и 10 час. при 500° (в некоторых случаях также при 550°).

При азотировании размеры образцов увеличивались. Спеченное пористое железо благодаря наличию пор значительно сильнее насыщается азотом, чем компактное железо. Наибольшее содержание азота достигало 8%. Все образцы, за исключением об-

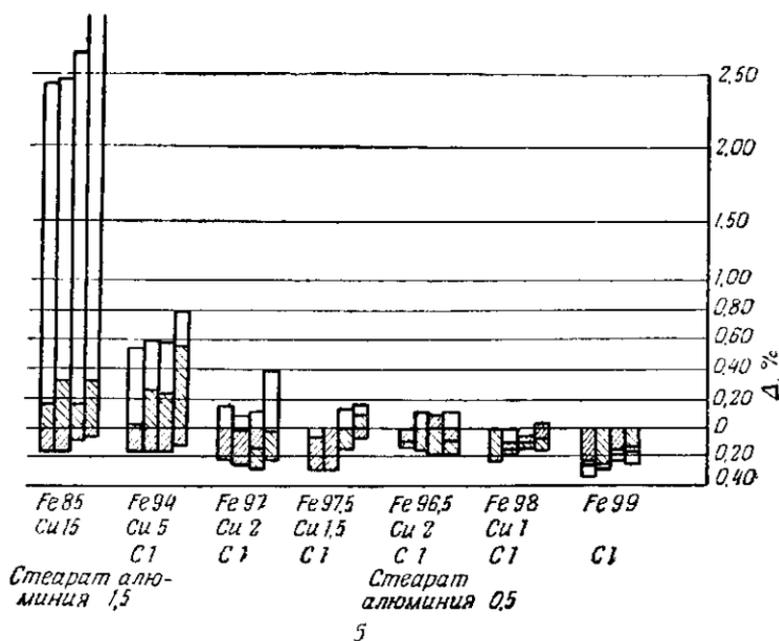
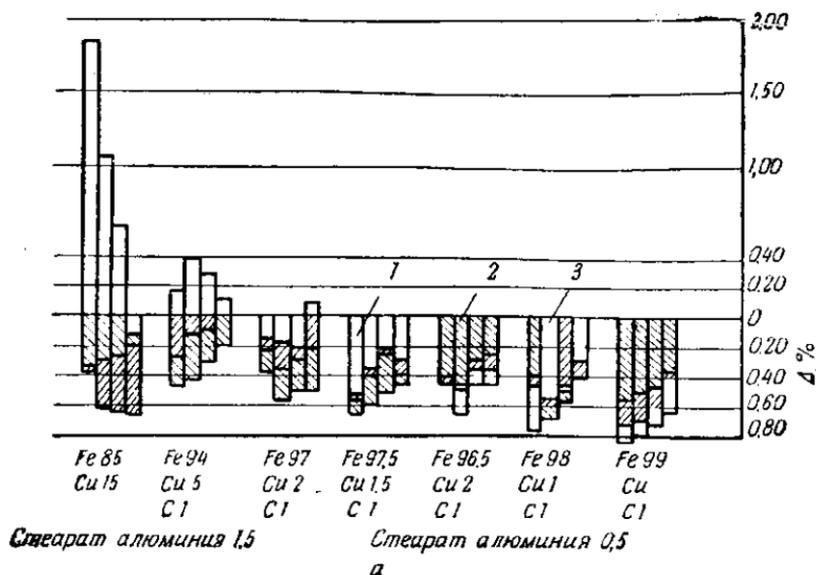


Рис. 118. Сравнительная диаграмма усадки (Δ) в направлении прессования (а) и в перпендикулярном к нему направлении (б) различных спеченных сплавов. Брикеты прессовали при разных давлениях (каждая группа столбиков слева направо): 4, 6, 8, 11 т/см². (Численно) Температура спекания:

1 — 900°; 2 — 1000°; 3 — 1100°

Прочность при растяжении образцов из различных железо-медных смесей после прессования (8 т/см²) и спекания в водороде (60 мин.) при различных температурах (Цапф)

Сорт порошка железа	Температура спекания °С	Предел прочности σ_b , кг.мм ² , при содержании меди, %												
		1,5	1,75	2,0	2,25	2,5	3,0	4,0	5,0	7,0	10,0	14,0	18,0	22,0
Электролитический (губчатый) НВА	1100	—	—	27,3	—	29,4	—	31,6	35,1	34,7	37,1	39,9	34,5	34,0
	1120	26,4	27,2	29,1	30,9	31,3	34,2	34,3	36,1	38,6	42,0	40,9	34,4	33,0
	1140	—	—	32,1	—	32,1	—	34,8	34,9	36,7	38,0	38,0	36,4	30,3
	1180	—	—	33,5	—	33,5	—	36,2	38,0	40,8	43,3	41,3	37,4	31,6
	1220	—	—	32,7	—	32,7	—	33,9	36,1	38,1	38,6	37,7	39,1	30,5
	1260	—	—	34,8	—	34,0	—	36,6	36,1	41,0	39,4	35,4	33,0	27,5
Электролитический (стандартный) НВА	1100	—	—	21,4	—	21,2	—	21,1	29,4	32,2	34,3	34,1	33,4	33,0
	1120	26,8	—	28,3	—	30,0	—	32,2	—	—	38,9	—	—	33,0
	1140	—	—	24,6	—	26,1	—	29,8	31,9	36,2	38,4	34,7	32,2	27,9
	1180	—	—	27,6	—	27,8	—	32,3	33,9	36,0	38,7	31,8	32,7	29,6
	1220	—	—	28,0	—	28,2	—	30,9	33,1	35,0	33,9	33,8	31,6	29,0
	1260	—	—	29,8	—	28,4	—	32,2	33,4	37,1	36,7	36,3	31,6	32,7
Восстановленный (губчатый) М-Н100	1100	—	—	24,5	—	26,8	—	30,8	34,0	37,3	34,6	34,8	37,1	26,5
	1120	28,7	27,2	28,8	27,7	28,7	30,0	31,0	35,5	37,8	36,2	35,3	32,2	33,9
	1140	—	—	28,2	—	28,6	—	33,4	35,8	41,5	36,5	34,6	35,3	30,8
	1180	—	—	30,9	—	33,0	—	40,8	43,8	45,5	34,3	35,3	29,6	30,5
	1220	—	—	29,7	—	29,5	—	32,6	34,3	35,8	34,3	35,0	32,5	26,7
	1260	—	—	30,4	—	30,4	—	33,6	34,8	40,9	37,0	32,3	33,5	18,3
Распыленный RZ	1100	—	—	—	—	29,6	—	36,5	33,6	38,8	41,1	36,8	38,3	35,3
	1120	27,5	—	29,9	—	31,4	—	35,5	—	—	—	—	—	36,3
	1140	—	—	—	—	30,7	—	34,6	40,0	42,7	37,2	32,5	32,0	30,0
	1180	—	—	—	—	30,7	—	33,0	37,9	37,9	39,5	34,8	35,1	36,3
	1220	—	—	—	—	32,4	—	38,3	44,5	39,6	38,2	38,1	34,7	33,3
	1260	—	—	—	—	33,5	—	36,0	36,9	42,1	37,5	34,3	31,6	33,2

Прочность при растяжении ($кг/мм^2$) образцов из различных железо-медных смесей в зависимости от давления прессования и температуры спекания (водород, 60 мин.) (Цапф)

Температура спекания °C	Содержание меди %	Давление прессования, $т/см^2$											
		электролитического губчатого порошка железа НВА			электролитического стандартного порошка НВА			восстановленного железа М-Н100			распыленного железа RZ		
		4,8	6,0	8,0	4,8	6,0	8,0	4,8	6,0	8,0	4,8	6,0	8,0
1000	2,0	20,6	24,5	27,3	22,1	25,6	21,4	21,2	22,2	24,5	24,3	27,8	—
	2,5	21,3	25,6	29,4	23,9	25,7	21,2	18,7	24,7	26,8	—	29,8	29,6
	4,0	25,4	30,0	31,6	27,4	30,8	21,2	23,8	29,2	30,8	27,6	36,4	36,5
	5,0	27,7	32,9	35,1	—	33,2	29,4	26,2	34,0	34,0	—	38,3	33,6
	7,0	29,2	35,3	34,7	—	35,9	32,2	27,8	36,1	37,3	—	40,6	38,8
	10,0	31,1	36,9	37,1	31,7	38,0	34,3	30,0	35,2	34,6	30,1	37,3	41,1
1180	2,0	—	28,2	33,3	—	28,3	27,6	—	25,5	30,9	—	29,4	—
	2,5	—	28,0	33,5	—	28,6	27,8	—	27,7	33,0	—	35,0	30,7
	4,0	—	32,8	36,2	—	33,4	32,3	—	31,3	40,8	—	32,2	33,0
	5,0	—	32,5	38,0	—	33,4	33,9	—	35,7	43,8	—	33,8	37,9
	7,0	—	39,0	40,8	—	37,6	36,0	—	34,6	45,5	—	38,9	37,9
	10,0	—	41,6	43,3	—	40,0	38,7	—	36,1	34,3	—	36,3	38,2
1220	2,0	—	30,4	35,8	—	29,8	28,0	—	28,1	29,7	—	31,9	—
	2,5	—	29,4	34,4	—	30,3	28,2	—	31,0	29,5	—	32,5	32,4
	4,0	—	32,9	36,6	—	33,3	30,9	—	38,8	32,6	—	38,5	38,3
	5,0	—	38,4	36,2	—	37,5	33,1	—	38,5	34,3	—	40,0	44,5
	7,0	—	42,7	41,0	—	40,8	35,0	—	39,9	38,8	—	37,9	39,6
	10,0	—	42,2	39,4	—	41,6	33,9	—	39,2	34,3	—	41,6	38,2

разцов из карбонильного железа, насыщались азотом равномерно по всему сечению.

При микроскопическом и рентгенографическом исследовании было обнаружено большое количество кубической и гексагональной фаз, содержащих азот. Формы образования фаз в отдельных образцах сильно отличаются друг от друга. Это различие обусловлено различием исходных структур. При высоком содержании азота, несмотря на значительное повышение твердости, механические свойства сильно снижаются. Отдельные образцы разрушаются уже при малых напряжениях. Не обнаружено различие в насыщении азотом между образцами, предварительно спеченными при 1100° и 850° . Кестер и Раффельзипер подробно исследовали также влияние величины частиц порошка RZ на процесс азотирования спеченных брикетов. Порошок после восстановления в водороде и повторного измельчения рассеивали на три фракции. Из порошков каждой фракции изготавливали брикеты размерами $7,5 \times 7,5 \times 30$ мм и спекали их в водороде. Для сравнения были проведены также эксперименты с первичным, не рассеянным порошком. При давлении 4 и 6 т/см² плотность достигала соответственно 6,4 и 6,9 г/см³.

Нитрирование вели в слабом токе аммиака при 500, 550 и 600° в течение 1—15 час. Образцы из тонкого порошка насыщались азотом сильнее образцов из крупного порошка.

При азотировании образцов из тонкого порошка происходит наиболее сильное повышение твердости. Прочность при изгибе уменьшается с увеличением содержания азота, но несмотря на это, стойкость против износа образцов из мелкозернистого порошка все же больше стойкости образцов из крупнозернистого порошка. Соединения железа и азота, образовавшиеся при нитрировании спеченной стали, придают ей высокую твердость и хрупкость; такую сталь очень трудно обрабатывать. Стойкость против износа достигает максимальных значений при 1% азота. Известно, что азотирование компактного железа увеличивает стойкость против коррозии. Как показывают исследования коррозии в серной кислоте, в растворах поваренной соли и в парах воды, при нитрировании спеченного железа стойкость против коррозии также увеличивается.

Возможность применения фосфора для увеличения прочности спеченного железа была предусмотрена уже в патенте Ленея. Систематические исследования в этой области провел Айзенкольб [52 а, б]. Для исследования были использованы различные порошки железа, отличающиеся друг от друга не только способом изготовления, но и формой и размером частиц. Фосфор вводили в смесь в виде порошка красного фосфора или феррофосфора, а также покрывали фосфором частицы порошка железа. Содержание фосфора достигало 3%. Наибольшее увели-

чение прочности получено при 0,8% фосфора, что составляет половину содержания фосфора, рекомендованного Ленелсем.

Спекание вели в водороде. Образцы из тонкого порошка, полученного механическим истиранием мягкого железа с присадками красного фосфора, показали прочность при растяжении около 50 кг/мм². Содержание углерода при этом составляло лишь несколько сотых процента.

Брикеты, содержавшие фосфор, при спекании давали очень сильную усадку; их плотность в наиболее благоприятных случаях приближалась к плотности компактного металла. Влияние давления прессования в интервале от 1 до 6 т/см² сравнительно мало. Особенно интересно, что наряду с увеличением прочности, которое в основном обусловливается уменьшением пористости при спекании, при содержании фосфора до 0,8% происходит увеличение удлинения.

На небольших разрывных образцах был достигнут максимум удлинения — 25%. На рис. 119 показано влияние содержания фосфора на удлинение (δ_5) образцов, полученных из механически измельченного железа. С увеличением удлинения ударная вязкость, однако не улучшается и не превышает 0,5 кгм/см².

Процесс спекания происходит следующим образом. На поверхности частиц образуется эвтектика Fe—Fe₃P, плавящаяся при 1050°. Присутствие жидкой фазы существенно улучшает спекание частиц. При 1100° и при достаточно длительном времени спекания фосфор диффундирует в глубь частиц; при этом образуется однородный железный сплав, легированный фосфором. Микроструктура и микротвердость подтверждают эти предположения. При использовании фосфатированного железного порошка или при добавке фосфатов образовавшийся фосфат железа восстанавливается водородом до феррофосфора, который оказывает такое же влияние, как и при непосредственной присадке к порошку элементарного фосфора или феррофосфора.

При выделении по границам зерен соединения Fe₃P может быть обнаружено лишь при содержании фосфора около 2%. Однако толщина границ зерен на травленых шлифах увеличивается уже при содержании фосфора несколько более 1%. Силь-

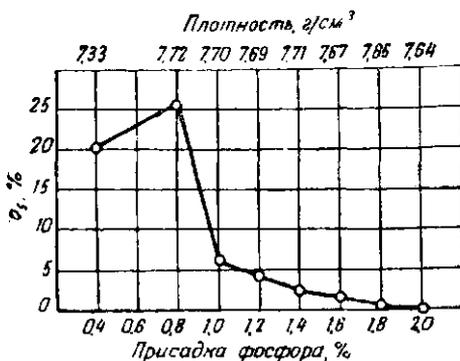


Рис. 119. Влияние фосфора на пластичность спеченного железа. Порошок получен истиранием; прессование при 6 т/см² (Айзенкольб)

ное падение удлинения, которое наблюдается при этом содержании фосфора и одновременное увеличение хрупкости связано с появлением соединения Fe_3P .

Наконец в опытах была определена способность к деформации, стойкость против износа и стойкость против коррозии. Образцы с высоким удлинением могут выдерживать значительную деформацию, например при испытаниях на скручивание. При повышении содержания фосфора сопротивление износу увеличивается. Наименьшей коррозионной стойкостью в кислых растворах обладают образцы, содержащие около 1% фосфора.

Улучшением спекаемости порошка RZ присадками фосфора и соединений фосфора занимались Назер и Бурмайстер [53]. О их работе уже сообщалось (см. стр. 167). Они также установили, что фосфор сильно увеличивает прочность спеченной стали, но не дает сколько-нибудь существенного улучшения пластичности. Удлинение сильно уменьшается, как только содержание фосфора превысит 0,3%.

В работе [54] Айзенкольб сообщил новые результаты экспериментов со спеченной сталью, содержащей фосфор. Было исследовано влияние длительности и более высоких температур спекания, влияние предварительного окисления железных порошков и дополнительных присадок, прежде всего углерода. В наиболее благоприятных случаях прочность достигала 60 кг/мм², удлинение — почти 30%, ударная вязкость — 1 кгм/см². Хорошие результаты можно получить также при использовании распыленного порошка, структура которого аналогична структуре порошка RZ. В опытах с предварительно легированным железным порошком, полученным распылением и содержащим 0,42% и 0,89% фосфора, была получена высокая прочность, однако высокие значения удлинения были получены только при содержании фосфора 0,42%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thimmerbeil, H., Hummel, O.—Arch. Metallkunde, 1948, Bd 2, S. 30—35.
2. Benesovsky, F. Graz, Auseninst. Techn. Hochsch, 1949, S. 84—101.
3. Benesovsky, F.—Werkstatt und Betrieb, 1950, Bd 83, S. 257—96.
4. Langhammer, A. J.—Österr. Chem.-Ztg, 1948, Bd 49, S. 190.
5. Lenel, F. V.—Österr. Chem.-Ztg, 1948, Bd 49, S. 190—91.
6. Comstock, G. J., Shaw, G. D., Clark, C. L., Knopp, W. V.—Iron Age, 1949, v. 163, p. 72—74.
7. Bernstorff, H.—Arch. Metallkunde, 1948, Bd 2, S. 103—06.
8. Bernstorff, H.—Metall Treatm. and Drop Forging, 1948, v. 15, p. 85—89.
9. Eilender, W., Schwalbe, R.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1939/1940, Bd 13, S. 267—72.
10. Wiemer, H., Hanebuth, R.—Arch. Metallkunde, 1949, Bd 3, S. 129—32.

11. Wiemer, H., Fischer, F. A. — Arch. Eisenhüttenwesen, 1948, Bd 19, S. 125—35.
12. Will, G.—Stahl und Eisen, 1949, Bd 69, S. 630—35.
- 12a. Лихтман, В. И., Смирнова, И. Н.—Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 6, с. 1151—53.
13. Chiglieno, C.—Metallurgia Ital., 1953, v. 45, p. 128—32.
14. Bernstorff, H., Silbereisen, H.—Arch. Metallkunde, 1948, Bd 2, S. 295—300.
15. Cavanagh, P. E.—Iron Age, 1952, v. 169, № 4, p. 63—68. № 5, p. 108—11, 114.
16. Seith, W., Schmecken, H.—Z. Elektrochem., 1950, Bd 54, S. 222—24.
17. Seith, W., Schmecken, H.—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1950, Bd 262, S. 129—46.
18. Grube, G., Schlecht, H.—Z. Elektrochem., 1938, Bd 44, S. 367—74.
19. Warren, D., Libsch, J. F.—J. Metals, 1951, v. 3, p. 774—81.
20. Cordiano, J. J. In: Proc. of the Fifth Annual Meeting, Metal Powder Assoc., Chicago, April 5—6, 1949, p. 21—28.
21. Lenel, F. V. In: Proc. of the Fifth Annual Meeting, Metal Powder Assoc., Chicago, April 5—6, 1949, p. 65—69.
22. Wassermann, G.—Metallforschung, 1947, Bd 2, S. 129—37.
23. Rollfinke, Fr.—VDI, 1940, Bd 84, S. 681—89.
24. Naeser, G., Zirm, F.—Stahl und Eisen, 1950, Bd 70, S. 995—1004.
25. Franssen, H.—Metall, 1952, 6, S. 444—46.
26. Zolkowski, W.—Hutnik (Polska), 1951, № 7—8, S. 326—29.
27. Ziegfeld, R. L., Roll, K. H.—Iron Age, 1949, v. 163, № 12, p. 68—71.
28. Clauser, H. R.—Mater. and Methods, 1950, v. 31, № 4, p. 56—59.
29. Scott, P. K.—Iron Age, 1950, v. 165, p. 87—90.
30. Bradley, D. C.—Mech. Engng, 1951, v. 73, № 2, p. 123—27.
- 30a. Matting, A.—Schweissen und Schneiden, 1953, Bd 5, Sonderheft, S. 11^c—18.
- 30б. Pfeifer, R.—Schweissen und Schneiden, 1950, Bd 2, Sonderheft.
- 30в. Trzeciak, B.—Schweisstechnik, 1954, Bd 4, S. 15—18.
- 30г. Babcock, R. S.—Weld. J., Okt, 1953, p. 986—91.
- 30д. Zorn, E., Schöbel, K.—Schweissen und Schneiden, 1953, Bd 5, Sonderheft, S. 54—56.
31. Jung-König, W., Wassermann, G.—Metallforschung, 1947, Bd 2, S. 244—49.
32. Schwalbe, R.—Stahl und Eisen, 1950, Bd 70, S. 219—27.
33. Schwalbe, R.—Stahl und Eisen, 1952, Bd 72, S. 898—904.
34. Bensch, E.—Stahl und Eisen, 1951, Bd 71, S. 1103—14.
35. Dale, J. D.—ASTM Spec. Techn. Publ., № 140, Philadelphia, 1953, p. 3—7.
36. Hempel, M., Wiemer, H.—Arch. Metallkunde, 1949, Bd 3, S. 11—17.
37. Lenel, F. V., Reen, O. W. In: ASTM Spec. Techn. Publ., № 140, Philadelphia, 1953, p. 24—42.
38. Bierett, G., Hövel, Th.—Stahl und Eisen, 1951, Bd 71, S. 77—82.
- 38a. Микрюков, В. Е., Поздняк, Н. В.—Вестн. МГУ, 1953, т. 9, с. 97—108.
39. Eisenkolb, F.—Wiss. Z. T. H. Dresden, 1952/1953, Bd 2, S. 89—94.
- 39a. Scheinhartz, I., McCullough, H. M., Zambrow, J. L.—J. Metals, 1954, v. 6, p. 515—18.
40. Comstock, E. W., Shaw, J. D. In: Kingston, W. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 22, New York, 1951.

41. Benesovsky, F., Kieffer, R.—Berg- und Hüttenmänn. Monatsch., 1950, Bd 95, S. 145—50.
42. Benesovsky, F.—Berg- und Hüttenmänn. Monatsch., 1951, Bd 96, № 9.
43. Benesovsky, F. — Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, № 1, p. 18—21.
- 43a. Shaw, D., Knopp, W. V., Gruber, B. A.—Precis. Metal Moldg., 1953, v. 11, p. 42—45, 73—76.
- 43b. Benesovsky, F., Moser, F.—Planseeber. f. Pulvermetallurgie, 1954, Bd 2, S. 20—23.
44. Glaser, F. W.—Powder Metallurgy, 1949, v. 4, № 1, p. 19—22.
45. Wachtell, R.—J. Metals (Trans. AIME), 1950, v. 188, p. 354—60.
46. Grobe, A. H., Roberts, G. A.—Precis Metal Moldg., 1952, v. 10, VII, p. 23—26, 67—70; VIII, p. 36—38, 74—75.
47. Langhammer, A. J., Glick, Ph.—Iron Age, 1950, v. 22, p. 93—94.
48. Kuzmick, J. F., Mazza, E. N.—J. Metals, 1950, v. 188, p. 1218—19.
49. Zapf, G.—Stahl und Eisen, 1954, Bd 74, S. 338—47.
50. Köster, W., Raffelsieper, J.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1951, Bd 22, S. 337—41.
51. Köster, W., Raffelsieper, J.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1952, Bd 23, S. 225—28.
52. (52a и б). Eisenkolb, F.—Wiss. Z. T. H. Dresden, 1952/1953, Bd 2, Heft 2, S. 215—26; Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, Bd 24, S. 257—66.
53. Naeser, G., Burmeister, H.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, Bd 24, S. 251—55.
54. Eisenkolb, F.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1954, Bd S. 2—14.

Глава IX

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ (ЗА ИСКЛЮЧЕНИЕМ ТУГОПЛАВКИХ)

Ф. АЙЗЕНКОЛЬБ

Спеченные материалы из легких цветных и благородных металлов имеют меньшее промышленное значение, чем железные спеченные материалы и тугоплавкие металлы и сплавы, получаемые методом порошковой металлургии. Однако и эта группа металлов находит определенные области применения.

Исследование процессов прессования и спекания цветных металлов позволяет сделать некоторые интересные выводы, которые можно распространить и на другие металлы. В последнее время большой интерес приобрели легкие спеченные металлы. Цеерледер разработал метод получения спеченного алюминия с высоким содержанием кислорода. Такой алюминий не уступает по прочностным свойствам известным в настоящее время сплавам легких металлов, а при высоких температурах даже превосходит их.

Ниже рассмотрены три группы спеченных цветных металлов (за исключением тугоплавких). К первой группе относятся легкие металлы, ко второй группе — неблагородные, к третьей — благородные.

О различных возможных способах изготовления и непосредственном использовании алюминиевого порошка сообщают Файст и Гюнтер [1]. Здесь, однако, нет возможности рассмотреть эту статью более подробно.

ЛЕГКИЕ МЕТАЛЛЫ

Синтетическими изделиями из легких металлов занимался Зауэрвальд [2a]. Термин «синтетические изделия» в применении к легким металлам был введен им более 25 лет назад. Взаимное сцепление частиц порошков алюминия и магния затрудняется из-за наличия поверхностных окисных пленок. Кроме того, большое сродство к азоту приводит к образованию нитридов. Чем больше окислов в спеченном алюминии, тем ближе его свойства к свойствам корунда. Зауэрвальд установил, что можно достигнуть улучшения свойств при мундштучном прессова-

нии спеченного алюминия. Поверхностные пленки окислов при этом разрушаются, образуется металлический контакт и это приводит к лучшему сцеплению частиц.

Опыты Зауэрвальда имеют практическое значение. Оказалось возможным получать высококачественные изделия из трудно используемых отходов легких металлов. Так, например, удалось успешно использовать стружку, получаемую при разрезке металлов ленточными пилами. Проводились также эксперименты и с порошком магния, полученным дистилляцией. На рис. 120 показаны результаты исследования спеченных и обработанных на мундштучном прессе образцов из $MgAl_9$ и $AlMg_9$.

Были проведены также эксперименты по совместному спеканию алюминия и магния. На основании своих результатов Зауэрвальд заключил, что синтетические (беспористые) легкие металлы обладают такой же прочностью, как и легкие металлы, получаемые обычными методами. С повышением температуры спекания прочность магниевых сплавов увеличивается, а прочность сплавов алюминия, наоборот, уменьшается. Способность к деформации с повышением температуры спекания уменьшается для обоих сплавов. Влияние времени спекания, по-видимому, несущественно. Заметная собирательная рекристаллизация не наблюдается даже при появлении жидкой фазы.

Для определения возможности получения качественных сплавов магния и алюминия опилки сплава $MgAl_9$ смешивали с 5 и 10% сплава $AlMg_9$. Полученную смесь прессовали и три дня спекали при 420° в атмосфере аргона. Затем при 350° образцы протягивали на мундштучном прессе в прутки диаметром 8 мм. Прочность прутков достигала 32 кг/мм^2 , удлинение — 7%. Двухдневный нагрев при 370° дает небольшое уменьшение прочности и удлинения. В структуре сплавов были заметны признаки диффузии, начинающейся на границах зерен и приводящей к образованию промежуточных фаз. После отжига при 400° прочность образцов сильно уменьшается: вероятно, образуется эвтектика. Очевидно, из вторичных частиц, богатых алюминием и магнием, диффузионным путем нельзя получить материалы с высокими свойствами.

Использование порошка, полученного двойной дистилляцией магния, приводит к получению образцов с механическими свойствами, превышающими свойства дистиллированного магния после переплавки. Полосы, полученные путем горячего прессования и последующей обработки на мундштучном прессе, можно легко прокатывать. Прочность полученных полос достаточна для их технического применения. Опыты по коррозии (образование водорода вследствие влияния различных растворов наблюдали посредством эвдиометра) показали, что порошковый магний вызывает несколько более сильное выделение водорода, чем извест-

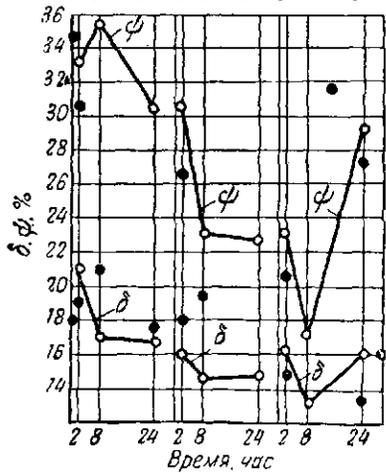
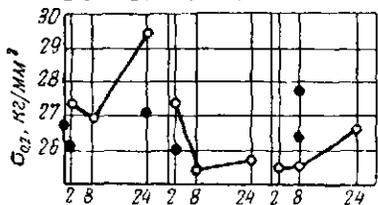
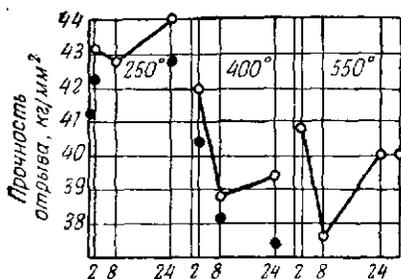
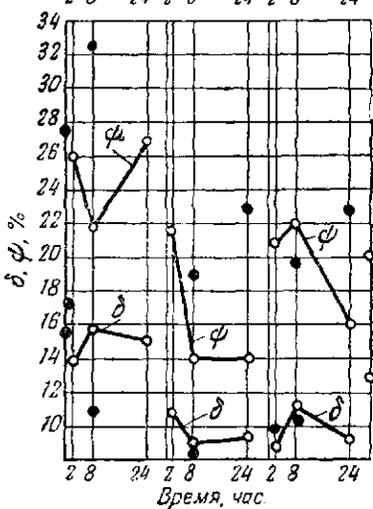
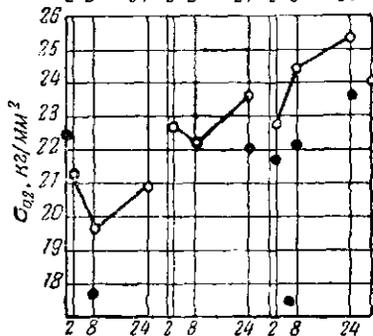
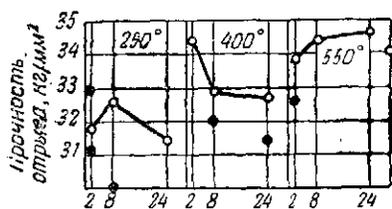


Рис. 120. Механические свойства порошкового сплава MgAl-9 (а) и AlMg-9 (б) после спекания различной длительности при 250, 400 и 550°. Мушкетное прессование (Зауэрвальд)

ные коррозионноустойчивые сплавы магния с присадкой марганца. Однако металлокерамический магний устойчивее обычного технического магния.

Поверхностные пленки окислов не так сильно препятствуют сцеплению частиц, как это предполагали раньше. Это объясняется разрушением окисной пленки при прессовании на мундштучном прессе. Величина частиц имеет при этом существенное значение; при увеличении размера частиц общая поверхность пленок уменьшается, а их деформируемость улучшается, что способствует разрушению хрупких пленок окислов. Появление пленок окислов на вторичных частицах создает специфические условия получения порошковых легких металлов. При термической обработке таких металлов не происходит самопроизвольного роста зерна, наблюдаемого у обычных металлов.

Основы изготовления металлокерамических легких металлов приводит Нахтигаль [2]. Порошки легких металлов имеют много важных областей применения, например для создания защитных покрытий, в пиротехнике, в алюминотермии, в производстве горючего для раскисления. В Германии в период 1939—1945 гг. производили около 25000 т порошка алюминия в год. Примерно половину получаемого порошка использовали для защитных покрытий. Годовое производство порошков из магния и магниевых сплавов составляло около 10 000 т, их применяли главным образом для пиротехники. Для целей порошковой металлургии эти порошки производят в основном методами распыления, центробежным и методом механического измельчения. Кроме того, используется метод гранулирования, в данном случае с присадкой специальных веществ для образования зародышей. Порошки с пластинчатой формой частиц получают измельчением крупки и тонких листов. В связи с большой реакционной способностью порошок магния изготовляют только механическим измельчением, например обточкой специальными ступенчатыми резами скрученных коротких проволок большого диаметра или хрупких сплавов магния.

Получение полуфабрикатов и изделий из легких металлов до последнего времени не имело существенного значения, за исключением получения спеченных магнитов, для производства которых используют порошки сплава железа с алюминием, и материала «САП», описываемого ниже. Упомянуто также использование алюминиевого порошка, смешанного с графитом (в процессе спекания при 600° брикетов, спрессованных из этой смеси, часть углерода, реагируя с алюминием, образует карбиды).

Нахтигаль сообщает далее об опытах со смесями металлических порошков. Смешивая порошки алюминия, железа, марганца, меди и кремния в зависимости от температуры и времени спекания можно получить любое неравновесное состояние или достичь

полного равновесия. Таким путем можно получить материалы с различными свойствами, зависящими от чистоты и величины частиц. Эти материалы имеют своеобразное распределение присутствующих фаз, причем в них встречаются все структурные составляющие данной системы. Нахтигаль видит одно из важных преимуществ порошковой металлургии в том, что можно получать спеченные изделия точных размеров из высоколегированных сплавов, свободных от сегрегации; применение мундштучного прессования позволяет получать нужные профили из недеформируемых сплавов. Тщательно смешанные порошки сначала прессуют в цилиндры диаметром 100 мм и высотой 80 мм под давлением 2 т/см². Затем брикеты нагревают до заданной температуры и на мундштучном прессе протягивают в прутки диаметром 10 мм. При этой обработке частицы порошка сваривают. Структура образцов, полученных методом мундштучного прессования, не отличалась от структуры нормально спеченных образцов; кратковременное давление при повышенной температуре в мундштуке пресса заменяет более длительный процесс спекания.

В табл. 25 и 26 приведены механические свойства получен-

Таблица 25

**Алюминиевые спеченные сплавы
(Нахтигаль)**

Присадки к алюминию, % (вес.)	Температура спекания С°	Механические свойства			
		σ_b , кг/мм ²	δ_s , %	H_B , кг/мм ² (5/62, 5/30)	
Железо	4	570	17	3	38
	10	610	15	1	45
	25	650	6	0,5	67
	50	650	—	—	83
Марганец	2	570	7	12	38
	10	570	9	3	55
	20	570	10	1	73
Кремний	13,5	530	14	2	42
	20	570	11	1	48
	30	590	3	0	57
Медь	4	530	12	1	48
	10	530	9	0,5	54
	20	530	6	0	65
	80	950	0	0	Хрупкий
	90	950	21	17	69
	95	950	15	19	49

Таблица 26

**Механические свойства алюминиевых спеченных сплавов,
получаемых методом мундштучного прессования (Нахтигаль)**

Присадка к алюминию	Состояние	Механические свойства		
		σ_b , кг/мм ²	δ_5 , %	H_B , кг/мм ² (5,62,5,30)
Без присадок	Прессованный	9	17	23
10% графита	»	7	3	28
20% железа	»	19	18	44
20% железа	Прессованный и отожженный	5	0,5	87
20% марганца	Прессованный	18	9	45
20% марганца	Прессованный и отожженный	9	5	43
30% кремния	Прессованный	9	2	57
30% кремния	Прессованный и отожженный	4	0	64
40% меди	Прессованный	18	3	70
40% меди	Прессованный и отожженный	(11)	0	182

ных спеканием или мундштучным прессованием сплавов алюминия с одним из следующих элементов: графит, железо, марганец, кремний и медь. Наивысшая прочность сплава с 10% железа после мундштучного прессования составляет (при растяжении) 19 кг/мм². После диффузионного отжига, который приводит к образованию интерметаллических соединений, прочность снижается до 5 кг/мм².

Баск и Леонтис [3] сообщают о мундштучном прессовании порошков магнисевых сплавов. Предварительное исследование производилось на маленьком мундштучном прессе. Из стержней диаметром 12,5 мм получали проволоку диаметром от 1,25 до 2,5 мм. Конструкция использованной пресс-формы показана на рис. 121. Основную часть работы проводили на 500-т горизонтальном мундштучном прессе с загрузочной камерой диаметром 76 мм. Порошок засыпали в разогретую загрузочную камеру и выдавливали через мундштук без применения защитных газов. Подъем температуры до начала прессования продолжался 15—30 сек.; более длительные выдержки не оказывали влияния. В первой серии опытов по мундштучному прессованию использовали стержни диаметром 9,5 мм. Прессование производили с одинаковой скоростью для определения зависимости давления прессования от температуры и для выяснения влияния этой температуры на механические свойства. Затем полосы с поперечным сечением 19×1,6 мм подвергали мундштучному прессованию при различной скорости, но при одной и той же температуре. В этих опытах установлена граница тепловой хрупкости путем определения той минимальной скорости прессования, при которой не появляется трещин. Была определена также зависи-

мость механических свойств от скорости прессования. Для сравнения испытывали образцы из компактных металлов.

Предел текучести прессованных магниевых сплавов изменяется обратно величине зерна. Чем сильнее исходная кристаллическая сегрегация и меньше различия в размерах кристаллов, тем меньше кристаллиты в прессованном изделии. Была исследована возможность получения распылением порошка магния,

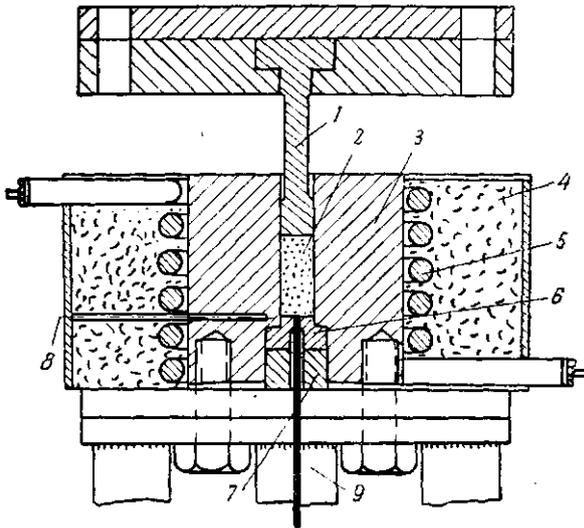


Рис. 121. Пресс и прессформа для мундштучного прессования порошков (Баск и Леонтис):
 1 — пуансон; 2 — порошок магния; 3 — приемник; 4 — изоляция; 5 — нагреватель; 6 — матрица; 7 — матрицедержатель; 8 — термопара; 9 — прессованный штабик

в котором сегрегация была бы предельно тонкой. Узкую струю расплавленного металла разбивали холодным газовым потоком на отдельные быстро охлаждавшиеся капли. Полученный порошок состоял из сферических частиц с макроструктурой литого металла и тонкопереплетенными дендритами (сплав содержал 3% алюминия и 1% цинка). Из этого порошка мундштучным прессованием получали образцы шириной 75 мм и толщиной 12 мм, что позволило определить свойства как в продольном, так и в поперечном направлениях. Для сравнения были проведены также эксперименты с литыми образцами тех же размеров до и после диффузионного отжига. Было показано, что предел текучести при сжатии увеличивается с уменьшением кристаллической ликвации и размеров зерен. Образцы исследованных

сплавов, полученных мундштучным прессованием порошков, имели одинаковые свойства. Отжиг прессованных сплавов приводил к незначительному уменьшению прочности.

Для сравнения свойств образцов, полученных мундштучным прессованием порошков, со свойствами образцов, полученных мундштучным прессованием литых заготовок, были использованы различные магниевые сплавы: а) с 3% алюминия и 1% цинка (AZ31); б) с 1,2% марганца (M1); в) с 6% цинка и 6,7% циркония (ZK60); г) с 1% алюминия, 1% марганца и 1% цинка (AMZ111). Образцы, полученные из порошков, обладают теми же или, чаще, лучшими свойствами, чем образцы из литых заготовок.

Интересен эффект, названный «интерференционным твердением». При вводе в бинарный раствор небольшого количества третьего вещества можно добиться выпадения в осадок компонентов раствора (например, при добавке поваренной соли к водному раствору нитрата серебра происходит выпадение в осадок хлорида серебра). Аналогично этому при термической обработке смесей порошков можно добиться выделения определенных структурных составляющих. Компоненты, присутствующие в одном порошке, могут реагировать с компонентами, находящимися в другом порошке в виде твердого раствора. Образующиеся при этом взаимодействия интерметаллические соединения могут не образовывать твердых растворов с основными компонентами. Такое взаимодействие компонентов вызывает упрочняющий эффект, который можно легко использовать практически; этот эффект аналогичен явлениям дисперсионного твердения.

В качестве примера были исследованы сплавы магния с цирконием. В результате предварительных работ было установлено, что из этих сплавов должны быть удалены все компоненты, которые образуют с цирконием соединения, нерастворимые в магнии. Одним из наиболее активных элементов, который «интерферирует» с цирконием таким образом, является алюминий. Порошок алюминия можно смешать с порошком сплава магний-цирконий и полученную смесь подвергнуть мундштучному прессованию. Алюминий можно вводить в сплав также в виде металлических соединений с магнием или марганцем или в виде эвтектического сплава магния с алюминием. Отжиг при 400° в течение одного часа приводит к явному увеличению прочности. Образец, прокаленный при 315° в течение 16 час., оказался еще более прочным. Для экспериментов использовались магниевые сплавы, содержащие 0,5% циркония; присадки алюминия составляли 3%. В структуре сплава имелись многочисленные включения выделившейся фазы, вероятно $AlZr_3$.

Была исследована склонность сплавов к коррозии при напряжении. Такой коррозии подвержены некоторые магниевые сплавы при химическом воздействии на сплав, находящийся под нагруз-

кой, не превышающей предел текучести. Считают, что коррозия под нагрузкой вызывается различием в потенциалах растворения двух структурных составляющих. Напряжения способствуют развитию уже имеющихся трещин и увеличению поверхности, соприкасающейся с корродирующей жидкостью. Сплав AZ31 корродирует под нагрузкой, а сплав М1 не корродирует. Была предпринята попытка получить из этих двух сплавов новый порошковый сплав мундштучным прессованием с образованием волокнистой структуры; при этом сплав М1 должен защищать сплав AZ31. Полученные результаты ясно показывают, что склонность этого сплава к коррозии значительно уменьшается, если его смешивать с равным количеством сплава М1. Исследования механических свойств показывают, что свойства нового сплава превышают свойства исходных сплавов, по-видимому, за счет «интерференционного твердения».

Была определена также скорость мундштучного прессования, вызывающая краснотомкость в этом процессе. Введением присадок хорошо прессующегося сплава возможно улучшить прессуемость тех сплавов, которые из-за краснотомкости с трудом поддаются мундштучному прессованию. В любом случае можно было отметить явное повышение границы краснотомкости в сравнении с исходными сплавами.

Гертлейн и Саксе [3 а] исследовали влияние смазок на процессы прессования и спекания порошка алюминия. При обработке алюминия методами порошковой металлургии необходимо учесть характерные особенности, отличающие его от других металлов. Алюминий имеет низкую температуру плавления, легко окисляется; поверхностные пленки окислов, состоящие из Al_2O_3 , не восстанавливаются при обычных температурах спекания. При спекании более тугоплавких металлов смазки, как и окислы самих металлов, удаляются при высоких температурах спекания, что обеспечивает создание непосредственного металлического контакта между частицами. Гертлейн и Саксе использовали в своих опытах различные смазки и пробовали удалять смазки из брикетов при спекании в высоком вакууме. Хорошие результаты были получены при введении присадок парафина.

В массовом производстве изделий недавно с успехом стали применять смазку пресс-форм, что позволяет экономить смазку, вводимую непосредственно в порошок. Производство прессованных изделий из спеченного алюминия имеет большие перспективы, несмотря на сильную конкуренцию с этим производством литья под давлением.

Новый метод производства жаропрочных материалов из алюминия («САП» — спеченный алюминиевый порошок) описан в работе Цеерледера [4]. Весьма тонкий порошок алюминия с плоскими чешуйчатыми частицами толщиной менее 1 мк прессуют

в холодном состоянии под давлением 2—5 т/см² до плотности порядка 2 г/см³. Спрессованные брикеты спекают при 500—600° и затем равномерно прессуют под давлением 5 т/см². После второго прессования плотность достигает 2,7 г/см³. Полученные заготовки подвергают горячему мундштучному прессованию (500—600°) под давлением 5—10 т/см², повышая плотность до 2,8 г/см³.

Изложенный процесс схематически изображен на рис. 122. По механической прочности «САП» превосходит как чистый алюминий, так и сплавы Al-Cu-Mg и сплав «игрек».

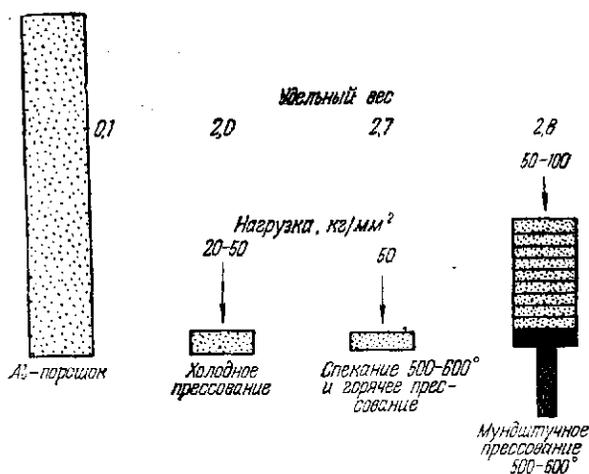


Рис. 122. Схема получения спеченного алюминия «САП» (Цесрледер)

Это превосходство особенно значительно при повышенных температурах. После выдержки при 500° в течение месяца с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры прочность при растяжении «САП» была около 33 кг/мм², в то время как прочность других сплавов не превышала 20 кг/мм² (табл. 27). Твердость «САП» около 90 кг/мм², однако удлинение у него меньше, чем у других сплавов.

В табл. 28 приведены также некоторые другие физические свойства порошкового алюминия [4].

Замечательные свойства «САП» объясняются наличием на частицах исходного порошка тонкого слоя окислов. Этот слой, несмотря на незначительную толщину, имеет существенное значение. «САП» не имеет никакой текстуры, из чего следует, что при прессовании частицы теряют свою пластическую форму. В процессе обработки во многих точках происходит разрушение слоя окислов. В местах разрушения окислов образуются механические

Таблица 27

Сравнительные свойства спеченных алюминиевых сплавов
(Церрледер)

Сплавы	Состояние материала ¹	Механические свойства			
		$\sigma_{0,2}$ кг/мм ²	σ_b кг/мм ²	δ_{10} , %	Твердость H_B кг/мм ²
«САП»	А	25	33	10	85
	Б	32	36	3	95
	В	30	33	5	90
Чистый алюминий	А	3	7	40	20
	Б	7	9	10	30
	В	3	7	40	20
Авноаль (AlCuMg)	А	11	21	18	55
	Б	24	25	5	70
	В	11	21	18	55
Сплав «нгрек» (AlCuNi)	А	10	18	20	50
	Б	22	24	6	65
	В	10	18	20	50

¹ А — исходное состояние; Б — после холодного обжатия 20%; В — после нагрева в течение месяца при 500° и медленного охлаждения.

Таблица 28

Сравнительные свойства «САП» (Церрледер)

Свойства	Сплавы		
	«САП»	Авноаль	Чистый алюминий
$\sigma_{0,2}$, кг/мм ²	25—35	24—35	2—5
σ_b , кг/мм ²	30—40	38—50	7—10
δ_{10} , %	3—10	12—20	20—35
H_B , кг/мм ²	80—100	100—120	20—30
Предел усталости при переменном изгибе (10^6 циклов), кг/мм ² : ненадрезанный	10,5	13,5	6 (полутвердый)
с надрезом	7,5	9,4	4,5 (полутвердый)
Удельное электропротиводе- ние, м/ом мм ²	23—26	19—21	34—36
Теплопроводность, кал/см сек °С	0,4	0,3	0,5
Коэффициент линейного расшире- ния см/см °С · 10 ⁻⁶	19—20	23	24

контакты, однако не в такой степени, чтобы привести к полному слипанию частиц.

Из теоретических предпосылок следует, что чем меньше участия кристаллической решетки, не содержащие никаких искажений и других дефектов, тем больше прочность металла, так как от размеров этих участков зависит длина свободного пути элементарных процессов скольжения. Пленки окислов препятствуют процессам рекристаллизации, поэтому даже после длительного отжига прочность не уменьшается. Присадки других порошков могут привести к образованию во время отжига твердых растворов, однако при последующем дисперсионном твердении прочность лишь незначительно увеличивается.

Свойства «САП» описывает также Р. Ирман [5, 6]. Особое внимание он обращает на длительную прочность нового материала. Температура плавления «САП» лежит примерно на 150° выше температуры плавления известных поршневых алюминиевых сплавов. Это позволяет использовать «САП» при высоких температурах. В условиях знакопеременных напряжений «САП» также показывает лучшие свойства, чем известные до сих пор поршневые сплавы.

Вместо целых сплошных поршней можно ограничиться изготовлением вставок из «САП». Благодаря своей высокой жаропрочности «САП» может быть использован для изготовления компрессорных лопаток. Возникает также вопрос о возможности изготовления материалов типа «САП» из легированных порошков. Термообработкой можно было бы еще больше повысить прочность такого легированного материала. Однако он обладал бы плохой проводимостью, а повышение прочности, достигнутое при термообработке, снова снималось бы при нагреве.

Данные о механических свойствах при комнатной и повышенной температурах, приведенные Цеерледером, были подтверждены исследованиями Бениша и Видерхольта [7]. Эти авторы исследовали также поведение «САП» при коррозии в слабоагрессивных средах. Поведение «САП» в этих средах не отличалось от поведения компактного алюминия. В присутствии ионов хлора, вызывающих местную коррозию, окисные пленки оказывают слабое защитное действие. По отношению к активным химическим реагентам «САП» не является коррозионноустойчивым материалом.

Грегори и Грант [7 а] также исследовали прочностные свойства слепленного алюминия, содержащего окислы. Они определяли длительную прочность на образцах с надрезами. Кроме «САП», исследовались также американские материалы, в том числе материалы, полученные из крупного и мелкого порошка распыленного алюминия. Результаты опытов показывают, что чрезвычайно тонкое распределение окислов в чистом алюминии

(размер частиц от 0,35 до 2 мк) приводит к значительному повышению прочности, особенно длительной. Это относится прежде всего к порошкам с высоким содержанием окислов.

Ирман [7 б] сопоставляет современные области применения «САП» с новыми предложениями по его использованию. «САП» изготавливают в виде готовых профилей методами мундштучного прессования; его можно использовать в тех областях, где необходима высокая длительная прочность, высокая электро- и теплопроводность, хорошая коррозионная устойчивость и сопротивление механическому износу. Верхняя граница содержания окислов лежит около 15%. Сейчас из этого материала изготавливают в большом количестве лопатки воздуходувок и компрессоров и уплотнительные кольца газовых турбин (до 400°). Имеются предложения по использованию стружки «САП» в теплообменниках с рабочей температурой до 500°. Заслуживает внимания также использование листов «САП» для обшивки сверхзвуковых реактивных самолетов (рабочая температура до 250°). В связи с ограниченной деформируемостью «САП» в холодном состоянии трубы из этого материала можно изготавливать только методом мундштучного прессования при минимальной толщине стенок в 2 мм. Такие трубы представляют определенный интерес для химической промышленности при рабочих температурах выше 200°. Трубы из «САП» можно использовать также в атомных котлах, так как алюминий оказывает небольшое сопротивление прохождению нейтронов. Высокая жаропрочность и небольшое термическое расширение в сочетании с высокой теплопроводностью делают «САП» важным поршневым материалом. Ввиду высокой стоимости «САП» его применяют в комбинации с обычными алюминиевыми поршневыми сплавами.

В следующей работе Ирман [7 в] сообщает новые данные о свойствах и применении «САП». Подтверждается установленный Зейц и Липманном [7] факт значительно более быстрой диффузии других металлов в «САП», чем в чистый алюминий. Это объясняется тем, что на границах частиц атомы диффундирующего металла более подвижны. Поведение «САП» при диффузии и сравнительно высокая электропроводность подтверждают, впрочем, что окись алюминия (Al_2O_3) содержит избыток алюминия. Ускоренная диффузия меди в «САП» приводит к тому, что при покрытии сплава $AlCuMg$ материалом «САП» происходит более сильная диффузия меди в слой «САП», чем в обычный чистый алюминий.

Модуль упругости «САП» зависит от содержания окислов и увеличивается от 6200 кг/мм² для чистого алюминия до 7700 кг/мм² для «САП» с 20% окислов. Сопротивление «САП» износу при содержании окислов около 13%, как показал Ирман, такое же, что и у обычных поршневых сплавов. При обработке резанием

«САП» дает более короткую стружку, чем термически обрабатываемые алюминисвые сплавы, причем это не приводит к более сильному износу инструмента. Из-за большого содержания окислов невозможно проводить сварку «САП» с оплавлением, зато роликовая и точечная сварки не вызывают никаких затруднений (при использовании прокладок из легко диффундирующего металла).

Производство изделий из бериллия в настоящее время возможно только методами порошковой металлургии, так как бериллий, полученный обычным металлургическим путем, хрупок; его нельзя катать и ковать. Область применения чистого бериллия очень ограничена, однако этот металл имеет особое значение. Благодаря высокой способности пропускать рентгеновы лучи бериллий применяется для изготовления окон рентгеновских трубок.

Пинтоу [7 д] описывает горячее прессование порошка бериллия, полученного вакуумной плавкой. Прессование вели при 700° под давлением 4 т/см^2 . При прессовании в вакууме (выдержка под давлением 15 мин.) с повышением температуры прессования увеличивалась плотность. При температуре прессования 550° плотность достигала $1,84 \text{ г/см}^3$ (почти теоретическая). При засыпке порошка в пресс-форму на воздухе плотность брикета достигала тех же значений, однако в брикете содержалось некоторое количество окиси бериллия. Опыты проводили при температурах рекристаллизации, поэтому при прессовании происходил наклеп, и образцы после прессования оказывались более прочными и твердыми, чем после отжига. Пинтоу рекомендует метод спекания в вакууме в качестве производственного для получения изделий из бериллия. Он приводит, в частности, описание оборудования для прессования, которое можно применять в этом случае.

Бивер и Уикл [7 е] дают обзор механических свойств промышленного порошкового бериллия. Самым важным является метод горячего прессования в вакууме. Металлический бериллий, полученный таким методом, имеет небольшое удлинение, среднюю прочность и изотропные механические свойства. Наиболее высокие значения прочности при растяжении (исследованы три сорта бериллия) были $27\text{--}32 \text{ кг/мм}^2$. Мундштучное прессование увеличивает прочность при комнатной температуре; одновременно повышается и удлинение, которое может достигнуть 20% . Однако при мундштучном прессовании получается анизотропный бериллий.

Интересно поведение бериллия при повышенных температурах. В области температур $100\text{--}300^{\circ}$ хрупкое состояние бериллия переходит в пластичное; удлинение повышается с увеличением температуры вплоть до 400° . В температурном интервале

400—600° транскристаллический излом сменяется интеркристаллическим. При этом удлинение и прочность при растяжении быстро падают. При низких температурах мелкокристаллический бериллий обладает большей прочностью и большим удлинением при разрыве, чем крупнокристаллический. В области высоких температур наблюдается обратное соотношение, так как разрушение проходит по границам зерен. Метод получения изделий из бериллия оказывает большое влияние на их свойства, так как бериллий обладает большой склонностью к образованию текстуры. Применение бериллия при высоких температурах осложняется тем, что с 400° появляется опасность интеркристаллического излома. Кроме того, возможное применение бериллия ограничивается 800°, так как при более высоких температурах бериллий окисляется на воздухе.

ТЯЖЕЛЫЕ ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Методами порошковой металлургии можно получать очень чистые металлы. Степень чистоты оказывает большое влияние на проводимость меди. Во время второй мировой войны Киффер и Хотоп [8] получали мундштучным прессованием спеченную медь с проводимостью 60—61,6 м/ом мм².

Павлек и Ян [9] повторили эти опыты, но не достигли результатов, полученных Киффером и Хотопом. Из электролитического порошка меди под давлением 2,4 т/см² прессовали образцы 8 × 8 × 100 мм. Образцы спекали в атмосфере водорода. От 300 до 500° температуру поднимали в течение 2 час. для рафинирования металла от кислорода и азота. Последующая гомогенизация структуры проводилась при 1050° в течение 12 час. Исследовалось также влияние присадок фосфора, мышьяка, сурьмы, железа, никеля и кремния на электропроводность меди. Отсутствие оборудования, необходимого для последующего уплотнения в горячем состоянии, не позволило достигнуть значений, полученных Киффером и Хотопом.

В результате последней работы Павлек [10] получил методами порошковой металлургии из очень чистой электролитической меди (99,997%) проволоку, которая в отожженном состоянии при 20° имела электропроводность 60,3—61,6 м/ом мм².

В недавно опубликованной работе Кайзер, Павлек и Райхел [10 а] показали, однако, что ввиду трудностей точного определения диаметра эти результаты неточны. Чистая исследованная медь при плотности 8,93 г/см³ и 20° имела электропроводность только 59,5 ± 0,15 м/ом мм².

Методом порошковой металлургии можно экономично перерабатывать отходы меди. Катц [11] приводит ряд важных областей применения металлокерамических изделий, полученных из

этого металла. Медный порошок используют при изготовлении наполнителей красок, печатных красок, для пайки спеченных контактов, меднографитовых материалов, фильтров и металло-керамических подшипников. Получение деталей прессованием и спеканием в отличие от изготовления деталей резанием позволяет использовать весь материал без отходов. Наряду с медными пористыми подшипниками изготавливают также беспористые, содержащие 5—6% графита, используя метод горячего прессования. Они имеют структуру, аналогичную структуре меднографитовых материалов, применяемых в электротехнике. Образующаяся на поверхности пластка графита играет роль смазки. Имеют значение также бронзовые подшипники, содержащие 10% олова и 1—2% графита при пористости 20—50%. Бронзовые подшипники изготавливают из порошков меди и олова. Структура этих подшипников никогда не бывает однородной, потому что равновесное состояние при применяемых температурах спекания достигается с большим трудом. В производстве используют главным образом медные порошки с размерами частиц 0,02—0,03 мм и еще более мелкий порошок олова. Спекание ведут при 800° в нейтральной или восстановительной атмосфере. В случае необходимости получения структуры, состоящей только из α -фазы, спекание следует проводить при более высоких температурах.

Непрерывно возрастает значение двухслойных бронзо-свинцовистых подшипников скольжения (со стальной основой). Ранее подобные подшипники изготавливали из крупных медных порошков спеканием при 1000° с последующей пропиткой жидким свинцом. В настоящее время используют легированные порошки, содержащие 20% свинца и 80% меди, или смеси порошков меди с порошком свинца, содержащим медь. Из этих порошков прессованием и спеканием получают ленту, которую наносят на стальную основу. В США и Англии разработан способ «напекания» смесей порошков меди и свинца на стальной лист с последующим прессованием и уплотнением пористого материала прокаткой. После этого подшипник подвергают окончательному спеканию. Для быстроходных подшипников, работающих в паре с закаленными цапфами валов, рекомендуются свинцово-оловянистые бронзы, содержащие 30% свинца и до 1% олова, а при работе в паре с мягкими цапфами — бронзы, содержащие 40% свинца и 3% олова. Для улучшения прирабатываемости подшипников их покрывают слоем свинец-олово, который легко может быть нанесен гальванически. В подшипниках, работающих при небольших скоростях и при больших нагрузках, рекомендуется применять бронзу с 10% цинка и 10% олова. Такие подшипники менее склонны к повреждениям при монтаже.

Определенное значение имеют также спеченные латунные из-

деля, которые изготавливают совершенно так же, как и изделия из спеченной бронзы.

В США и Англии используют сплавы, содержащие 30% цинка. Эти сплавы спекают при 825—925°; при этих температурах летучесть цинка оказывает весьма вредное влияние. При использовании в качестве исходных материалов порошков чистых металлов во время спекания может происходить более значительное увеличение объема, чем при использовании смесей порошков латуни и цинка. Увеличение объема при спекании происходит также при использовании легированных порошков конечного состава. По данным Леннокса, твердость спеченной латуни достигает 61 кг/мм² по Бринелю, прочность 10,5 кг/мм² при пористости 10%.

По мнению Каца, в Германии не уделяют достаточного внимания использованию спеченного железа с добавками меди. Он считает, что присадки меди придают отличную прирабатываемость и повышают прочность спеченных железных подшипников. Кац ссылается на работы иностранных авторов, считающих, что в спеченное железо целесообразно вводить 10—25% меди (см. гл. VII).

Спеченная медь используется также для изготовления фильтров с равномерно распределенными порами. Для изготовления таких фильтров используют порошки с шарообразными частицами одинакового размера. Такие порошки спекают непосредственно в формах, соответствующих форме изготавливаемых фильтров. При пористости 37% прочность фильтров составляет лишь 3 кг/мм² при удлинении 2—3%. Такие фильтры используют в нагнетательных трубопроводах, в форсунках для масла и жидкого горючего, для фильтрации воды (портативные фильтры), для разделения газов в жидкостях, для демпфирования под давлением, для защиты от пламени трубопроводов взрывоопасных смесей газов (например, в оборудовании для сварки), при изготовлении разбрызгивающих сопел в авиастроении.

По данным Каца, для изготовления твердых припоев целесообразно использовать медные порошки эвтектического состава, содержащие 8,4% фосфора (температура плавления эвтектики 714°). Порошки должны иметь шарообразную форму частиц. Статья Каца заканчивается обзором способов получения меди.

В работе [11 а] дано определение модуля упругости спеченной бронзы с 10% олова статическим и динамическим методами. При небольшом содержании пор оба метода дают достаточно близкие значения модуля. С изменением плотности модуль упругости изменяется линейно, если плотность превышает 5,5 г/см³.

Франсен [12] описывает производство порошковых полуфабрикатов из цветных металлов. Спеченные изделия обладают

худшими свойствами, чем изделия, получаемые обычными методами. Следует отметить, кроме того, высокую стоимость прессформ. Для получения полуфабрикатов вместо метода прессования порошков можно использовать прокатку (см. гл. VIII). Требования, предъявляемые к порошку, одинаковы как при прессовании, так и при прокатке. Порошки с шарообразными частицами плохо деформируются, с частицами «угловатой» формы — хорошо. Для получения ленты необходимо осуществить непрерывный процесс спекания. В этом отношении поведение цветных металлов при низких температурах спекания более благоприятно, чем поведение железа. На одном из латунных заводов Германии изготовлено промышленное оборудование для производства ленты из порошков цветных металлов, которое уже работает; однако встречаются различные затруднения, в частности, трудно добиться равномерной толщины ленты (толщину ленты контролируют взвешиванием отдельных кусочков или измерением удельного электрического сопротивления прокатываемого листа).

После спекания в проходных печах лента сильно упрочняется. Спеченную ленту можно наматывать на барабан. Дополнительной прокаткой с промежуточными отжигами толщину ленты доводят до 1 мм. Для окончательной обработки используют то же оборудование, что и для обработки листов из литых материалов.

Такие порошковые полуфабрикаты равноценны полуфабрикатам, полученным обычным металлургическим методом. В дальнейшем прокаткой порошков стали получать различные другие материалы. Таким же путем (нанося порошки на металлическую основу) получают многослойные материалы.

Франсен [12 а, б, в] также рассматривает вопросы прокатки металлических порошков и описывает различные предложения по этим вопросам. Прокатку порошков особенно целесообразно использовать в производстве фрикционных материалов, состоящих из гетерогенных смесей порошков оловянистых бронз с порошками свинца, железа, графита и кварца. Франсен отмечает, в частности, следующий метод нанесения фрикционных материалов на стальную основу. Сначала на эту основу наносят вспомогательный слой (электролитически или методом спекания), а затем уже прокаткой — тонкий слой фрикционного материала.

В последнее время разработан новый способ получения порошка меди гидрометаллургически (см. гл. II). Этот метод имеет большие перспективы.

В настоящее время разрабатывают двухступенчатый метод прокатки листов из порошков меди. Первый этап — предварительная прокатка и спекание листа при небольших скоростях

обработки. Второй этап — дальнейшая прокатка — допускает использование больших скоростей. Спекание листов в пакетах дает возможность за счет увеличения времени снизить температуру спекания, что улучшает работу печи. Для такого спекания целесообразно применять печи с шагающим подом, а не колпаковые.

Для формирования порошков используют прокатную клеть с вертикальными вальками, расположенными один над другим. Существенное значение имеет равномерность толщины ленты; в новом методе эту толщину непрерывно контролируют радиотолщиномером. Невыгодно формовать листы с относительной плотностью более 80—85%. При таких плотностях поры становятся закрытыми, что способствует появлению в дальнейшем водородной болезни.

Исследования Пальме [12 г] показали, что горячее прессование медного порошка в стальных пресс-формах вполне пригодно для получения деталей, если в порошок для предохранения от окисления вводить метиловый спирт. Этим методом можно изготавливать также и «комбинированные» детали, состоящие, например, из меди и серебра.

Лихтенберг-Штрук и Вимер [13] приводят описание структуры спеченных материалов из меди и свинца. Они использовали электролитический порошок меди, который сначала отжигали в водороде при 450°, прессовали и затем размалывали. Свинец вводили в смесь или в виде порошка, полученного распылением, или в виде окиси свинца (PbO) в количестве 10, 30 и 50%.

Смеси спрессовывали до пористости 25—30%; полученные брикеты спекали в водороде при 300, 400, 500, 600 и 700°.

Способ введения свинцовых присадок не оказал никакого влияния на результаты. Спеченные образцы имели структуру трех видов:

1) структуру спрессованных брикетов — при температурах спекания до 300°, не превышающих температуру плавления свинца;

2) структуру с капиллярными выделениями свинца (температуры спекания 400 и 500°);

3) структуру, состоящую из рекристаллизованных зерен меди и свинца в качестве второй фазы (температуры спекания 600 и 700°).

Спекание при температуре 700° приводит к сильному росту зерен меди; степень роста зерен зависит от содержания свинца.

Жидкий свинец растворяет в себе примеси, адсорбированные или химически связанные с медным порошком. Медь, очищенная таким образом от примесей, уже в области температур около 600° склонна к самопроизвольной собирательной кристал-

лизации. При этом свинец коагулирует и с повышением температуры ликвидирует.

Тайт [14] также занимался сплавами олово-медь с целью получения подшипников, пригодных для промышленного использования.

Для успешной организации массового производства металло-керамических подшипников необходимо создать опытные установки для разработки технологии.

Получение качественных литых деталей из монель-металла связано с некоторыми затруднениями, поэтому Бенесовский [15] исследовал возможность получения таких деталей методами порошковой металлургии. Из порошка карбонильного никеля (размеры частиц $< 10 \text{ мк}$) и электролитического порошка меди были приготовлены две смеси следующего состава (ко второй смеси был добавлен еще мелкий порошок ферромарганца): сплав А — 70% Ni и 30% Cu и сплав Б — 67% Ni, 30% Cu, 2,1% Mn, 0,8% Fe и 0,1% Si.

Из этих смесей под давлением 6 т/см^2 прессовали плоские разрывные образцы, которые затем спекали в водороде при 1150° и 1200° . Время спекания изменялось от 1 до 8 час. (более длительное спекание не имеет практического значения). С повышением температуры спекания пористость уменьшилась. При температуре спекания 1150° наивысшие значения прочности при растяжении (для сплава А $32,1 \text{ кг/мм}^2$, для сплава Б $41,1 \text{ кг/мм}^2$) были достигнуты при 4-часовой выдержке. При температуре спекания 1200° наивысшие значения прочности достигаются уже при спекании в течение часа (соответственно $30,1$ и $42,1 \text{ кг/мм}^2$). Более высокая прочность сплава Б объясняется наличием присадок ферромарганца, улучшающих плотность сплава. Бенесовский считает, что жидкая фаза, представляющая собой сплав меди и марганца и образующаяся при спекании уже при температурах около 850° , оказывает раскисляющее действие и сильнее ускоряет процессы диффузии и уплотнения, чем чистая медь. Он приходит к выводу, что порошковые сплавы монель почти полностью соответствуют по своим свойствам литым сплавам.

Процессы спекания брикетов из порошков меди и цинка исследовали Хоуат, Крейк и Крэнстон [16]. По их мнению, в настоящее время нет еще вполне удовлетворительной теории этого процесса. Существенное влияние оказывает высокая упругость паров цинка и образование новых фаз при взаимодействии обоих компонентов. Авторы использовали три медных порошка, полученных распылением и отличающихся друг от друга степенью измельчения. Использованы также два порошка цинка с разной величиной частиц. Из смесей порошков холодным прессованием изготавливали шайбы диаметром около 30 мм , ве-

сом 10 и 25 г. Давление прессования изменялось в пределах 600—1200 кг/см².

Спекание проводили в вакууме при давлении менее 1 мм рт. ст. Скорость нагрева, как правило, находилась в пределах 2,5—3° в 1 мин. В процессе нагрева определяли изменения объема и относительное изменение электросопротивления. Кроме того, дифференциальным методом был проведен термический анализ с использованием меди в качестве эталона. Было проведено также спектрографическое исследование.

На результатах и выводах работы Хоуата, Крейка и Крэнстона необходимо остановиться более подробно, так как здесь затрагиваются основные вопросы образования сплавов. Спектрографическое исследование показало, что при спекании сначала образуется β -фаза. Это происходит даже в тех сплавах, которые в равновесном состоянии должны состоять из α -фазы. Только после полного перехода цинка в β -фазу диффузия приводит к образованию твердого раствора α . Скорость образования твердого раствора α увеличивается с увеличением давления прессования и с уменьшением размера частиц, особенно при уменьшении размера частиц медного порошка. Минимальная температура образования твердого раствора β равна 170°. Наиболее высокая скорость образования β -фазы соответствует 250° для образцов, изготовленных из наиболее мелких порошков.

В исследованных образцах имелись определенные поверхности взаимного контакта частиц. Если бы спекали порошки металлов с малой упругостью пара, то в местах контакта благодаря диффузии частицы начали бы спекаться друг с другом, однако высокое давление паров цинка в медно-цинковых брикетах изменяет характер происходящих при спекании процессов. При спекании этих брикетов вся поверхность медных частиц может являться поверхностью диффузии. Уже ранее было установлено, что цинк диффундирует в медь значительно быстрее, чем медь в цинк. Даже когда температура брикета выравнивается, цинк все же осаждается на поверхности медных частиц, так как образующаяся β -фаза имеет более высокую упругость пара, чем чистый цинк. Определенное влияние на процесс спекания оказывают величина поверхности медных частиц и скорость диффузии цинка. Потери цинка будут происходить в том случае, если количество испаряющегося цинка превысит количество цинка, поглощаемого медью.

Эксперименты показывают, что в интервале температур от 175 до 380° в зависимости от содержания цинка происходит резкое увеличение объема. Это объясняется ростом первичных частиц меди при растворении в них цинка и связано с превращением гранцентрированной кубической решетки меди в объемноцентрированную кубическую решетку β -фазы. Сказывает-

ся также увеличение пористости, связанное с ростом медных частиц. Увеличение пористости оказывает тем большее влияние, чем больше исходные размеры частиц порошка. Увеличение давления прессования сопровождается уменьшением первоначальных пор; при этом происходит увеличение механической прочности. Большие давления прессования приводят к получению брикетов с небольшой пористостью, поэтому рост отдельных частиц меди приводит к сильному расширению брикета.

При нагреве от 130 до 250° электросопротивление постепенно увеличивается, но затем резко уменьшается в области температур, при которых образование β -фазы происходит с наибольшей скоростью. Одновременно с образованием β -фазы происходит увеличение контактной поверхности между частицами. Однако β -фаза обладает более высоким электрическим сопротивлением, чем исходные материалы. Таким образом, на электросопротивление оказывают влияние два противоположных фактора. Наблюдаемое уменьшение электросопротивления указывает на то, что увеличение контактной поверхности имеет решающее значение.

Результаты термического анализа, проведенного дифференциальным методом, показывают, что с увеличением размера частиц меди уменьшается поверхность диффузии цинка в медь, поэтому количество тепла, выделяющегося в определенный момент времени, уменьшается. Если площадь поверхности оказывается недостаточной для достижения равновесия, то цинк, который не успел прореагировать с медью, начинает плавиться, когда температура достигает точки плавления цинка (419°). Этому способствует использование крупных порошков меди и введение в смесь больших количеств цинка. При использовании более крупных цинковых порошков уменьшается количество контактных участков между частицами, одновременно с этим уменьшается также поверхность, с которой происходит испарение цинка. Эти факторы приводят к уменьшению скорости образования β -фазы. При использовании очень мелких порошков давление прессования оказывает лишь небольшое влияние на температуру и скорость образования β -фазы. При очень низких давлениях трудно определить количество выделяющегося тепла. В этом случае наивысшие значения перемещаются в область более высоких температур. Это объясняется тем, что перенос цинка на поверхность меди происходит через газовую фазу.

Дувец и Джордан [17] исследовали процесс образования фаз при спекании смесей порошков меди и золота. Большую часть экспериментов они провели со смесями порошков, соответствующими по составу соединению $AuCu_2$. Некоторые эксперименты были проведены также со смесями состава $AuCu$. Смеси порошков с частицами величиной от 2 до 3 μ к смешива-

ли методом отмучивания. Из полученных смесей под давлением $5,6 \text{ т/см}^2$ прессовали круглые образцы диаметром $12,7 \text{ мм}$. Спекание проводили в чистом водороде; непосредственно после спекания образцы закаливали. Фазы, присутствующие в спеченных образцах, определяли рентгенографическим методом. В образцах состава AuCu_3 , спеченных в течение 4 час. при 315° , присутствовали фазы: чистая медь и соединение AuCu с упорядоченной тетрагональной решеткой. Более длительное спекание, в том числе и спекание в течение 64 час., не привело к каким-либо существенным изменениям. Образцы, спеченные при 410° , содержали главным образом

соединение AuCu с тетрагональной решеткой и некоторое количество меди. После спекания при температуре 450° , превышающей температуру превращения соединения AuCu из упорядоченного состояния в неупорядоченное, в образцах было обнаружено присутствие неупорядоченного соединения AuCu и чистой меди. Образцы, спеченные в течение 64 час. при 540° , состояли почти исключительно из неупорядоченного твердого раствора, период решетки которого соответствовал содержанию в растворе 32% (атомн.) золота. Эти исследова-

ния показали, что тетрагональная фаза AuCu обладает большей устойчивостью, чем упорядоченная фаза AuCu_3 . Поведение образцов бинарной системы медь — золото в некотором отношении напоминает поведение образцов системы медь — цинк.

Весьма подходящим оказался метод измерения термического расширения (дилатометрия) в процессе спекания. На рис. 123 показана характерная кривая расширения образца при спекании со скоростью нагрева 150° в час. Странным является ясно выраженное увеличение объема образца в области температур от 275 до 500° . Вероятно, это явление связано с переходом чистого золота в соединение AuCu . Переход чистого золота в соединение AuCu показан рентгенографическим исследованием, однако увеличение объема нельзя полностью объяснить только образованием фазы AuCu . Поэтому Дувец и Джордан считают, что, кроме образования фазы AuCu , увеличению объема образ-

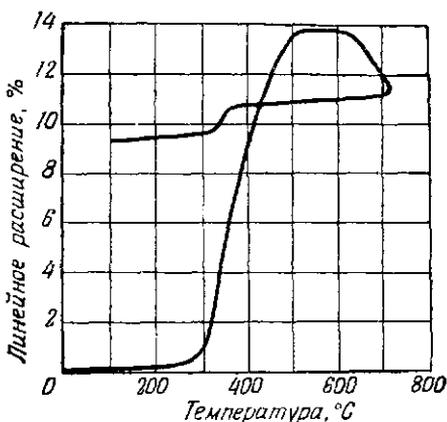


Рис. 123. Термическое расширение порошков из смеси 75% серебра и 25% меди при спекании (Дувец и Иордан)

ца способствует также преимущественная диффузия одного металла в другой.

Эта преимущественная диффузия приводит к образованию пустот и к увеличению размеров частиц металла-растворителя.

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Порошки благородных металлов давно являлись предметом исследования в области порошковой металлургии. Эти исследования имели не только научное, но и практическое значение. Спеченные материалы на основе серебра имеют существенное значение в производстве электрических контактов. Следует также принять во внимание изготовление методами порошковой металлургии предметов обихода и декоративных изделий. Существенное значение имеет способность благородных металлов к холодной сварке. Изделия уже после холодного прессования (без спекания) оказываются достаточно прочными.

В последнее время спеканием порошков серебра и золота занимались Рауб и Плате [18]. Из предыдущих исследований было известно, что брикеты, спрессованные из серебряного порошка, существенно отличаются от брикетов из других металлов поведением при спекании. Плотность брикетов из серебра при спекании всегда уменьшается; для золота и неблагородных металлов плотность при спекании уменьшается только у брикетов, полученных при больших давлениях прессования, при низких давлениях прессования плотность брикетов увеличивается. Рауб и Плате исследовали причины своеобразного поведения серебряных брикетов. В работе были использованы четыре различных порошка серебра: электролитический порошок; серебро, восстановленное формалином; серебряные опилки; порошок с шарообразными частицами, полученный по методу Зауэрвальда плавлением смеси электролитического порошка с оксидом магния (окиси магния в пять раз больше серебра). Непосредственно измерять плотность трудно, поэтому измеряли линейное расширение на дилатометре Лейца.

В экспериментах использовали образцы длиной 30 мм, шириной 4 мм и высотой от 4 до 7 мм. При больших давлениях прессования происходил наклеп серебряных брикетов, который вызывал расширение в направлении, перпендикулярном направлению прессования. Поэтому в направлении прессования результаты спекания сказывались сильнее.

Давление прессования достигало 7 т/см^2 . Характерной особенностью спекания было скачкообразное увеличение удлинения при определенных температурах. При дальнейшем повышении температуры расширения вновь замедлялось и происходила даже усадка образцов (рис. 124). Для электролитического порошка сильное увеличение расширения начиналось с 360° , а с 700°

оно уменьшалось. Кривые охлаждения имеют прямолинейный характер. Порошки, полученные разными методами, показывают различное поведение при спекании. При спекании брикетов из электролитического и осажденного порошков серебра, а также из серебряных опилок, наблюдается резкое увеличение расширения при нагреве в определенной, характерной для каждого порошка области температур. Это явление не наблюдается при спекании переплавленного серебряного порошка.

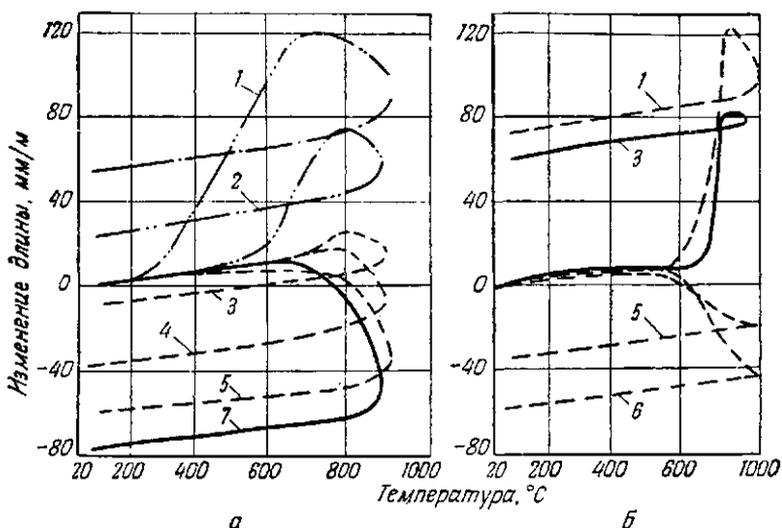


Рис. 124. Изменение длины брикетов, спрессованных при различных давлениях из электролитического серебра (а) и серебра, восстановленного формалином (б) в процессе спекания. Удельное давление прессования (Рауб и Плате):

1 — 7 т/см²; 2 — 6; 3 — 5; 4 — 4,5; 5 — 4; 6 — 3; 7 — 1 т/см²

Рауб и Плате объясняют уменьшение плотности при спекании образцов, полученных при больших давлениях прессования, действием газов, образовавшихся при химических реакциях. Эти газы могут находиться в порошке в виде включений адсорбированных пленок или в растворенном состоянии. Если выделяются газы, когда порошок уже сильно спекся, то они не имеют возможности выделиться из брикета, и это приводит к образованию пор и сильному расширению спекаемого образца.

Серебро имеет большую склонность к сварке в холодном состоянии при более низких температурах и более низких давлениях, чем другие металлы. Подъем на кривой расширения резко замедляется при температурах, при которых происходит сильная сварка отдельных частиц. Различные для разных порошков температуры резкого увеличения расширения опреде-

ляются в соответствии с этим различной склонностью порошков к холодной сварке. Порошки, которые показывают хорошую свариваемость, имеют легко деформируемые частицы. Если частицы прессуемого порошка при выбранных давлениях прессования плохо деформируются, то между ними образуется сравнительно небольшая поверхность взаимодействия и они плохо свариваются друг с другом. Таким является порошок с круглыми частицами. Его поведение можно объяснить более ранним образованием газов при спекании, чем интенсивная сварка частиц. Образовавшиеся газы свободно удаляются, и брикет расширяется.

Поведение серебра при спекании отличается от поведения других металлов не принципиально, а только в количественном отношении. Измерение электросопротивления при различных температурах спекания для брикетов, спрессованных при разных давлениях, а также исследования структуры, подтверждают выводы, полученные на основании дилатометрических измерений. До 200° в структуре брикетов, полученных из электролитического порошка серебра, не происходит никаких видимых изменений. При 230° на границах зерен начинается рекристаллизация, которая при 600° распространяется на всю структуру. При 650° наблюдается явный рост зерен, усиливающийся при дальнейшем повышении температуры. Сравнивая эти данные с кривыми расширения, можно заключить, что рекристаллизация происходит при более высоких температурах, чем температуры резкого увеличения расширения, соответствующего значительной сварке зерен в течение короткого времени.

Рауб и Плате предполагают, что выделяется главным образом кислород. Для подтверждения этого были проведены эксперименты с серебряным порошком, содержащим небольшое количество неблагородных металлов (1—2% порошка олова, цинка или кадмия). На кривых расширения образцов, полученных из порошков с присадками, отсутствовал скачок удлинения. Введенные элементы связывали кислород, поэтому газы не выделялись. Иначе вели себя порошки серебра, полученные восстановлением формалином; в этих порошках не происходит выделения кислорода. В данном случае на поверхности частиц порошков остается небольшое количество находящегося в полимеризованном состоянии формальдегида, который испаряется при более высоких температурах.

При дальнейшей работе Рауб и Плате [19] исследовали поведение при спекании брикетов, спрессованных из смесей золотого и серебряного порошков с порошками других металлов. Исследовались смеси двойных систем золота с серебром, медью и никелем и смеси серебра с цинком, кадмием, медью и свинцом. Некоторые из этих систем образуют непрерывные твердые

растворы, в которых при более высоких температурах диффузия проходит особенно легко (золото с серебром и медью). Хотя сплавы золото-никель и образуют при затвердевании непрерывный ряд твердых растворов, однако при низких температурах взаимная растворимость отсутствует в довольно широкой области концентраций; поэтому диффузия в этих сплавах проходит гораздо медленнее, чем в названных выше системах. В системах серебро — цинк и серебро — кадмий имеется много металлических соединений. Взаимная диффузия серебра и цинка проходит очень быстро. В системах серебро — свинец и серебро — медь имеется только ограниченная растворимость, металлические соединения в них не образуются.

При температуре, превышающей точку плавления свинца, он может быстро диффундировать в серебро. Скорость диффузии серебра и меди в твердом состоянии мала. В системах серебро — железо и серебро — кадмий твердые растворы не образуются, поэтому при спекании нельзя ожидать протекания каких-либо реакций. Рауб и Плате занимались в основном определением термического расширения, электросопротивления, твердости, рентгеноструктурным и микроструктурным анализом. В качестве исходных материалов они использовали порошок золота, полученный химическим осаждением, электролитический порошок серебра и опилки или чистые промышленные порошки других металлов.

Под давлением 7 т/см^2 прессовали брикеты $30 \times 4 \text{ мм}^2$ высотой 4 мм. Спекание проводили в вакууме или в инертных газах. Скорости диффузии обоих компонентов бывают обычно различные, поэтому благодаря преимущественной диффузии одного компонента в местах, где находился быстро диффундирующий компонент, образуется пустота. Термическое расширение измеряли при скорости нагрева $1,8^\circ$ в минуту, остальные свойства определяли после двухчасовой выдержки при выбранной температуре опыта. Результаты определения расширения, электросопротивления и постоянных решетки представлены на рис. 125. Если оба металла не реагируют друг с другом, то можно принять, что кривая расширения получается в результате аддитивного сложения кривых расширения обоих компонентов. Образование твердых растворов или металлических соединений должно существенно влиять на термическое расширение сплавов. Рауб и Плате подтвердили эти предположения. При образовании твердых растворов или металлических соединений появляется более или менее сильно выраженное скачкообразное увеличение линейного расширения за счет образования диффузионной пористости. Слабо выраженное образование твердых растворов при спекании лучше контролировать, измеряя электросопротивление.

Огава и Матсумура [20] занимались горячим прессованием серебряного порошка. Они сравнивали механические свойства образцов, полученных из мелкого серебряного порошка горячим прессованием при небольших давлениях и при различных температурах, со свойствами образцов, полученных холодным прессованием. Были установлены три характерные области температуры: от 200 до 500°, в которой взаимодействие частиц

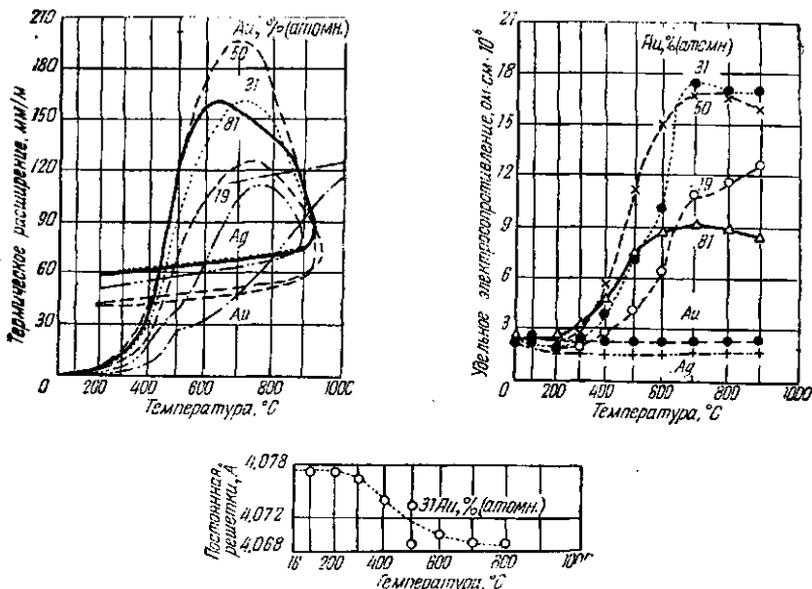


Рис. 125. Влияние температуры спекания на физические свойства порошковых сплавов золото-серебро, спрессованных при 7 т/см^2 (Рауб и Плате)

приводит к остановке мешалки (способ Тамманна); между 550 и 800°, в которой частицы порошка соединяются друг с другом благодаря размягчению их краев, и, наконец, область от 800° до температуры плавления, которая соответствует температурам размягчения частиц.

Порошки с круглыми частицами не имеют второй температурной области. В третьей температурной области время прессования имеет существенное значение. В данном случае при горячем прессовании даже при небольших нагрузках, но в течение длительного времени достигаются значительно лучшие механические свойства, чем при холодном прессовании с последующим спеканием. На рис. 126 показаны результаты прессования гранулированного серебряного порошка при различных давлениях и различных температурах прессования. Под давлением об-

разцы находились в течение 30 мин. Значительное уплотнение начинается только с 500° , т. е. в самом начале второй температурной области.

Измеряли твердость по Виккерсу, плотность и деформируемость. Деформируемость определяли специальным испытанием на изгиб до появления трещин: образцы толщиной 1 мм сгибали вокруг цилиндра, диаметр которого выбирали в зависимости от

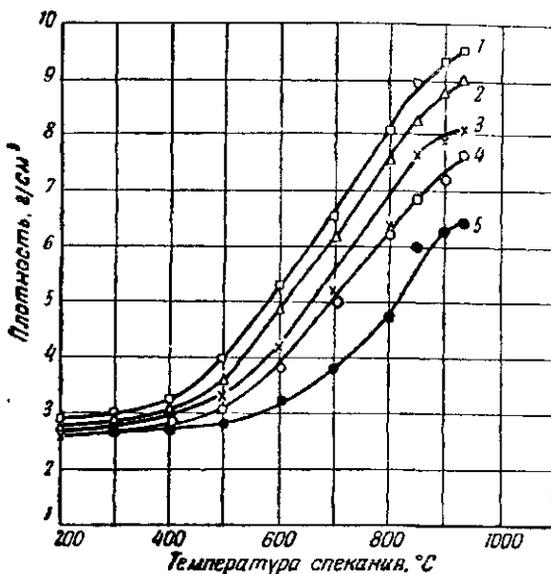


Рис. 126. Плотность порошкового серебра в зависимости от температуры спекания под давлением. (Огава и Матсумура). Спекание под давлением: 1—6 кг/см^2 ; 2—4; 3—2; 4—1 кг/см^2 ; 5—спекание холоднопрессованных образцов

желаемой степени изгиба. Результаты экспериментов показывают, что образцы, полученные холодным прессованием при давлении 500 кг/см^2 (с последующим спеканием), имеют лучшие свойства, чем полученные при давлении прессования 2000 кг/см^2 . Для достижения тех же свойств при горячем прессовании необходимо выдерживать образцы под нагрузкой в течение длительного времени. При двухчасовой выдержке под нагрузкой плотность достигает максимального значения, в то же время способность к деформации еще не достигла наивысших значений. Это обстоятельство кажется весьма странным и требует проведения дальнейших исследований. На рис. 127 представлены полученные результаты.

В последнее время были проведены также исследования порошковой платины в сравнении со свойствами литой платины. Об этом сообщает Миддлтон, Пфейль и Роудс [21]. Авторы использовали шесть сортов порошка высокой степени чистоты. Порошки просеивали через сито с размерами отверстия в свету 0,16 мм.

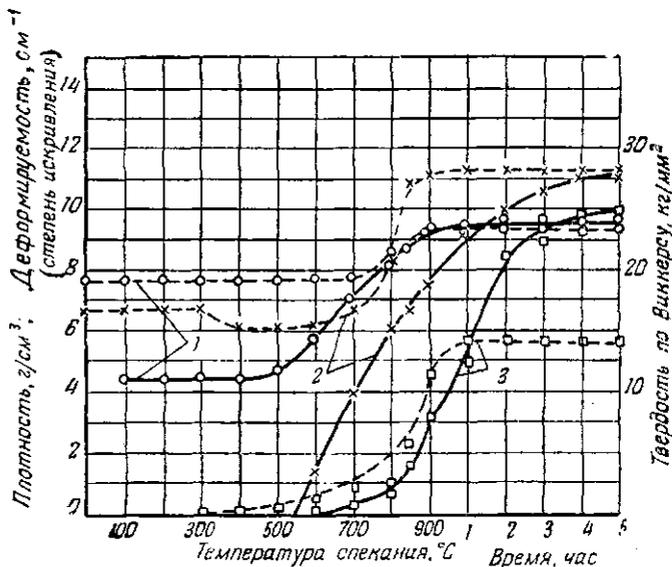


Рис. 127. Свойства порошкового серебра, полученного при оптимальных условиях; холодное прессование $0,5 \text{ т/см}^2$ (пунктир) и спекание под давлением 4 кг/см^2 (сплошные линии) (Огава и Матсумура):

1 — плотность; 2 — твердость; 3 — деформируемость

Образцы размерами в $50,8 \times 12,7 \times 12,7 \text{ мм}$ или $76,2 \times 19,1 \times 19,1 \text{ мм}$ прессовали под давлением от 800 до 3000 кг/см^2 .

Спекание вели при $900\text{—}1500^\circ$ в течение одного часа на воздухе, в сухом азоте, в сухом водороде и вакууме. Непосредственно после спекания образцы ковали при тех же температурах и прокатывали в стержни квадратного сечения со стороной квадрата около 4 мм. Наконец, при помощи холодной прокатки и протяжки без промежуточного отжига из образцов получили проволоку диаметром 1,2 мм (обжатие достигало 92%).

Для сравнения спеченной и обычной платины, полученной из тех же самых материалов, определяли влияние отжига при температурах от 500 до 1700° , проводили микроскопическое и рентгенографическое исследование, определения твердости, прочности при растяжении, удлинения, плотности и длительной проч-

ности при 700° , а также определяли влияние свинца на поведение платины при высоких температурах. Спектральным анализом исходных материалов было установлено, что содержание примесей, которые состоят преимущественно из элементов платиновой группы, в этих материалах очень мало.

Пористость спеченных образцов уменьшается от 32% после спекания при 900° до 19% после спекания при 1500° . Образцы, полученные методами порошковой металлургии, значительно отличаются по поведению при рекристаллизации от образцов, полученных плавлением.

Рекристаллизация обуславливает падение твердости обычной платины при температурах 600 — 700° . Твердость спеченных образцов с повышением температуры отжига уменьшается постепенно; падение твердости происходит при более высоких температурах; даже отжиг при 1400° еще не полностью снимает результаты упрочнения в холодном состоянии. Рекристаллизация наступает тем позже, чем ниже температура спекания.

Эти отличия выражаются также и в структуре сплавов. Структура обычной платины после рекристаллизации состоит из зерен правильной формы; спеченная платина, напротив, имеет ясно выраженную волокнистую структуру (устойчивость такой структуры объясняется остаточной пористостью, которая равномерно распространена и препятствует прохождению рекристаллизации).

Спеченная платиновая проволока имеет несколько большее электрическое сопротивление, чем полученная из литого металла. Определение ползучести при 700° , проведенное на проволоке, полученной холодной протяжкой при общем обжатии 92%, показало, что спеченная платиновая проволока допускает большие нагрузки в течение более длительного времени и при меньшем удлинении, чем аналогичная проволока, полученная из обычной платины. Холоднотянутая проволока из платины, спеченной при 900° , разорвалась через 670 час. при нагрузке $3,5 \text{ кг/мм}^2$ и удлинении 0,35% (удлинение определялось на длине 20 см.) Обычная холоднотянутая проволока разорвалась через 120 час. под нагрузкой $0,98 \text{ кг/мм}^2$ при удлинении 13%.

При исследовании влияния свинца на коррозию при высоких температурах использовалась не чистая платина, а сплавы платины с вольфрамом. Предварительно проволоку покрывали свинцом электролитическим методом. Нагрузку прикладывали посередине горизонтально подвешенной проволоки. Нагрев до температур 700 — 1000° производили в водороде или в другой восстановительной газовой смеси. При нагреве жидкий свинец проникает внутрь проволоки по границам зерен и придает ей хрупкость, поэтому под действием нагрузки проволока разрывается. В образцах из обычной платины свинец проникал через

все сечение, разрыв происходил в середине. Проникновение свинца в спеченные образцы затрудняла волокнистая структура; при этом возникали только трещины, которые начинались с растянутой стороны, но ни разу не достигали середины сечения.

Спеченными сплавами платины с вольфрамом занимались также Джеффи и Нильсен [22]. При 2460° и содержании в сплаве 65% вольфрама происходит перитектическое превращение. Сплавы, богатые вольфрамом, не поддаются обработке из-за твердости и хрупкости.

Присадка платины не улучшает жаростойкость вольфрама (например, при 1205°); небольшие же добавки вольфрама к платине не оказывают, по-видимому, никакого влияния на устойчивость платины в спокойном воздухе при 1425°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Faist, H. W., Günther, O.—*Leichtmetall*, 1950, Bd 3, Heft 1—2, S. 2—13.
- 1a. Sauerwald, F.—*Arch. Metallkunde*, 1947, Bd 1, S. 363—68.
2. Nachtigall, E.—*Berg- und Hüttenmänn. Monatsch.*, 1948, Bd 93, S. 214—19.
3. Busk, R. S., Leontis, T. S.—*J. Metals (Trans. AIME)*, 1950, v. 188, p. 297—306.
- 3a. Haertlein, J. B., Sachse, I. F.—*Mod. Metals*, 1953, v. 9, p. 54—61.
4. Zeerleder, A.—*Z. Metallkunde*, 1950, Bd 41, S. 228—31.
5. Irmann, R.—*Aluminium (BRD)*, 1951, Bd 27, S. 29—36.
6. Irmann, R.—*Metallurgia (Manchester)*, 1952, v. 45, p. 125—33.
7. Bönisch, E., Wiederholt, W.—*Z. Metallkunde*, 1951, Bd 42, S. 344—48.
- 7a. Gregory, E., Grant, N. J.—*J. Metals (Trans. AIME)*, 1954, v. 6, p. 247—52.
- 7b. Irmann, R.—*Aluminium Suisse*, 1954, № 1, S. 24—32.
- 7в. Irmann, R.—*Schweiz. Arch.*, 1954, Bd 20, S. 327—34.
- 7г. Seith, W., Lipmann, G.—*Z. Elektrochem*, 1952, Bd 56, S. 373—79.
- 7д. Pinto, N. P.—*J. Metals (Trans.)*, 1954, v. 6, p. 629—33.
- 7e. Beaver, W. W., Wikle, K. G.—*J. Metals (Trans.)*, 1954, v. 6, p. 559—73.
8. Kieffer, R., Hotop, W.—*Metallwirtschaft*, 1944, Bd 23, S. 379—86.
9. Pawlek, F., Jahn, H.—*Metall*, 1950, Bd 4, S. 263—66.
10. Pawlek, F.—*Metall*, 1952, Bd 6, S. 434—35.
- 10a. Kayser, O., Pawlek, F., Reichel, K.—*Metall*, 1954, Bd 8, S. 532—37.
11. Katz, W.—*Metall*, 1950, Bd 4, S. 81—85.
- 11a. Barducci, J., Cabarat, R.—*Métallurgie*, 1954, v. 51, № 3, p. 149—53.
12. Franssen, H.—*Metall*, 1952, Bd 6, S. 444—46.
- 12a. Franssen, H.—*Konstruktion*, 1953, Bd 5, S. 111—17.
- 12b. Franssen, H.—*Metall*, 1954, Bd 8, S. 365—68.
- 12c. Franssen, H.—*Z. Metallkunde*, 1954, Bd 45, S. 328—31.
- 12d. Palme, R.—*Metall*, 1954, Bd 8, S. 369—71.
13. Lichtenberg-Strunk, G., Wiemer, H.—*Arch. Metallkunde*, 1949, Bd 3, S. 141—43.

14. Tait, W. H.—Metal Ind. (London), 1948, v. 72, p. 521—23.
15. Benesovsky, F.—Metall, 1953, Bd 7, S. 894—95.
16. Howat, D. D., Craik, R. L., Cranston, J. P.—J. Inst. Metals, 1952, v. 80, p. 353—61.
17. Duwez, P., Jordan, Ch. B. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, New York, 1951.
18. Raub, E., Plate, W.—Z. Metallkunde, 1949, Bd 40, S. 171—75.
19. Raub, E., Plate, W.—Z. Metallkunde, 1949, Bd 40, S. 206—14.
20. Ogawa, K., Matsumura, G.—J. Metals, 1952, v. 4, p. 28—29.
21. Middleton, A. B., Pfeil, L. B., Rhodes, E. C.—J. Inst. Metals, 1948/1949, v. 75, p. 595—608.
22. Jaffe, R. I., Nielsen, H. P.—Trans. Amer. Inst. Mining Metal. Engrs., 1949, v. 180, p. 603.

ПОРИСТЫЕ СПЕЧЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Ф. АЙЗЕНКОЛЬБ

В последние годы опубликовано много работ, описывающих свойства, области применения и перспективы развития пористых спеченных подшипниковых материалов. Обобщающее описание имеется, например, в монографии Кюнеля [1], Шмидта и Вебера [1а] и Коритта [1б].

В работе [1в] рассмотрены различные случаи применения спеченных подшипников качения и подшипников трения из компактных цветных металлов, а также преимущества и недостатки спеченных подшипников. Подчеркнуто, что металлокерамический способ изготовления подшипников особенно удобен в массовом производстве. Форма изготовленных таким методом подшипников вовсе не требует или требует незначительной последующей обработки. Недостаток пористых подшипников заключается в их низкой прочности и малой пластичности, а также в высокой чувствительности к повреждениям при монтаже и запрессовке. Кроме того, пористые подшипники работают хорошо лишь при пониженных скоростях и нагрузках.

Однако эти недостатки можно уменьшить. В частности, можно подчеркнуть успехи, достигнутые в производстве подшипников из чистого железа. Все же ряд вопросов легче решить, если вводить в эти подшипники присадки меди или других тяжелых металлов или же использовать подшипники на медной основе. Применение самосмазывающихся пористых подшипников не должно являться единственным направлением развития металлокерамических подшипников [1 в]; нужно стремиться к повышению прочности и удлинения этих подшипников при растяжении. Невозможно (и нет необходимости. — *Прим. ред.*) заменять обычные подшипники трения и качения во всех случаях спеченными подшипниками. Последние применяют главным образом там, где это наиболее целесообразно; конструкторы должны учитывать особенности спеченных подшипников.

Вебер [2] также сравнивает спеченные подшипники с подшипниками из других подшипниковых материалов, описывая испытания тех и других подшипников, свойства и практику использования.

Различают «мягкие» и «твердые» подшипниковые материалы. Пористые спеченные материалы относятся как к тем, так и к другим. Вебер указывает, что железные спеченные подшипники с присадкой или без присадки пригодны в качестве вспомогательных подшипников в станках, рабочих колесах тяжелых кранов и рольгангов тяжелых прокатных станов. Эти подшипники играют также большую роль при изготовлении небольших приводов.

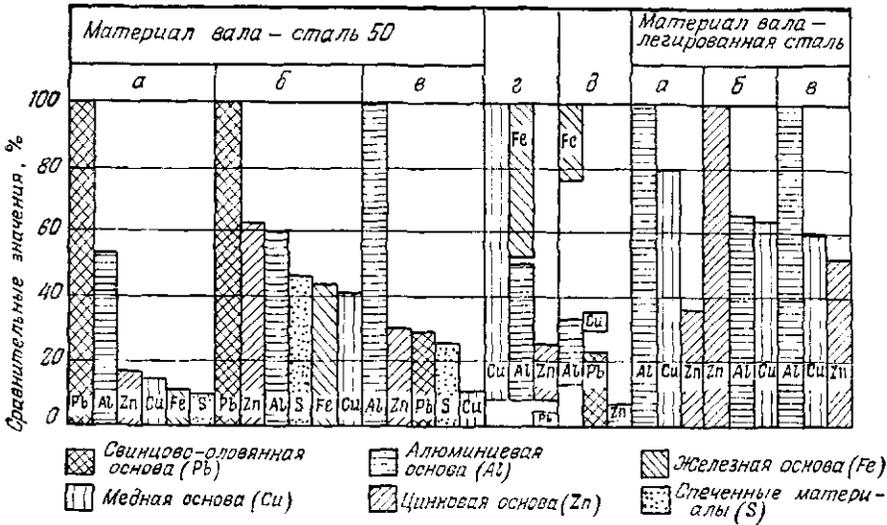


Рис. 128. Сопоставление свойств подшипниковых материалов (Вебер): а — прирабатываемость; б — нечувствительность к задирам; в — износ; г — твердость при 100°; д — термическое расширение

Установлены основные положения применения спеченных подшипников. Кроме того, указано на непрерывно увеличивающуюся замсну литой меди и бронзы спеченными подшипниками. Автор основывается при этом в большей степени на литературных данных, чем на собственных экспериментах; результаты его исследований представлены на рис. 128.

Айзенкольтбом [3] исследовано поведение самосмазывающихся железных подшипников при смешанном трении под нагрузкой, почти в два раза превышающей обычно принятую. Кроме того, он изучал поступательные смазки, влияющие виды смазки и возможность применения сала вместо машинного масла. Большая часть экспериментов была проведена на специально изготовленном приспособлении. Для обеспечения длительной работы подшипников в данных условиях решающее значение имела хорошая прирабатываемость; многие валы оказались непригод-

лыми. Синтетическое сало, похожее на парафин, при работе самосмазывающегося подшипника ведет себя лучше, чем обычное машинное масло. Калибровка трущихся поверхностей при смазке калибрующего пуансона маслом с графитом не оказывает существенного влияния. Обработка трущихся поверхностей травителями или фосфатами дает положительный результат.

В условиях недостаточной смазки наилучшими оказались двуслойные подшипники, внешний слой которых изготовлен из мягкого пористого спеченного железа, а внутренний—из твердой спеченной стали с небольшой пористостью.

В результате опроса потребителей один из заводов-поставщиков установил, что 80% поставляемых спеченных подшипников вполне пригодны к употреблению, остальные 20% непригодны либо вследствие неправильной их установки, либо вследствие предьявленных к ним необоснованных требований.

Недавно опубликованы исследования [3а] физических и механических свойств самосмазывающихся спеченных подшипников в различных условиях. Износ исследовали на машине Амслера; трение—на специально приспособленной машине. Эксперименты проводили с использованием масла, применяемого для пропитки. Лучшей оказалась смазка с малой вязкостью.

Проводились также производственные испытания самосмазывающихся железо-графитовых и бронзо-графитовых подшипников, в результате которых была улучшена технология производства подшипников.

Улучшением свойств спеченных подшипников занимался Хевель [4]. После второй мировой войны массовое производство спеченных железных подшипников в Германии быстро увеличилось. Было использовано оборудование, применявшееся во время войны для производства ведущих снаряжных поясков из спеченного железа.

В Западной Германии изготавливают спеченные железные подшипники с «камерами» для хранения запаса масла (Западногерманский патент 818 443). Подшипник с такой «камерой» впитывает в три раза больше масла, чем обычный спеченный. При проведении сравнительных испытаний такой подшипник без каких-либо нарушений проработал 642 часа, а обычный подшипник—в два раза меньше.

Хевель обращает внимание на два важных обстоятельства, которые нужно учитывать при использовании спеченных подшипников: а) при больших нагрузках и малых скоростях вращения может произойти повреждение подшипника, так как в этих условиях еще не образуется сплошная масляная пленка; б) подшипник может выйти из строя также при больших скоростях вращения из-за разрыва масляной пленки и трения металла о металл. По данным Хевеля, в этих случаях эффективны боль-

шие добавки графита к металлическому порошку. Для получения достаточной прочности и плотности прессование необходимо проводить при высоких температурах в отсутствие кислорода. Такие подшипники не нуждаются в дополнительной пропитке маслом: роль смазки в них выполняет графит.

Хевель описывает также применение спеченного железа для изготовления вкладышей подшипников. Сначала прессуют прямые пластинки, которым после спекания придают нужную форму, затем внутреннюю поверхность покрывают слоем подшипникового металла.

Для нанесения слоя используется центробежный метод, жидкий подшипниковый металл проникает в поры спеченного железа, чем достигается прочное сцепление слоя с основой.

Испытания таких подшипников показали отличные результаты при работе под большой нагрузкой в дизельных моторах судов. Хевель упоминает также о применении Фросселем [5] спеченного железа в многослойных подшипниках.

В настоящее время большое внимание уделяется производству спеченных подшипников с масляными «карманами», сообщение о которых первоначально появилось в американской специальной литературе. О самом методе, правда, не приводится подробных данных. Паттон [6] указывает, что запас масла в этих подшипниках в 5—6 раз превышает обычный запас масла в подшипниках. Он приводит описание продукции Мичиганской компании по производству порошковых металлов. Там изготавливают три вида подшипников:

1) подшипники с «карманом» прямоугольного сечения, способные воспринимать также осевую нагрузку;

2) подшипники с «карманами», заполненными губчатым железом для более длительного сохранения масла в подшипнике за счет действия капиллярных сил; применяются в тех случаях, когда срок службы подшипников сильно сокращается под влиянием нагрева;

3) подшипники, имеющие небольшое количество кольцеобразных отверстий с поперечным сечением в виде круга; применяются в тех случаях, когда прочность стенок — наиболее важный фактор.

Прочность подшипников можно повысить науглероживанием или обработкой в цианистых ваннах.

Галлер [7] также описывает подшипники с «карманами» для смазки. Он сообщает об изготовлении таких подшипников с внутренним диаметром от 8 до 152 мм. Максимальная допустимая нагрузка на такие подшипники 9 кг/мм^2 ; твердость по Бринелю обычных подшипников составляет 42 кг/мм^2 , а термически обработанных металлокерамических подшипников $100\text{—}125 \text{ кг/мм}^2$. По данным Галлера, максимальная температура, которую вы-

держивают такие подшипники, достигает 110° . Сопротивление коррозии такое же, как у мягкой стали, легированной медью. Подобные подшипники могли работать в течение 6 месяцев, средний расход масла составлял 25% от первоначального веса масла. Ко времени опубликования статьи основной продукцией были корпуса упорных подшипников, подшипники самоустанавливающихся вентиляторов и подшипники воздуховок (рис. 129).

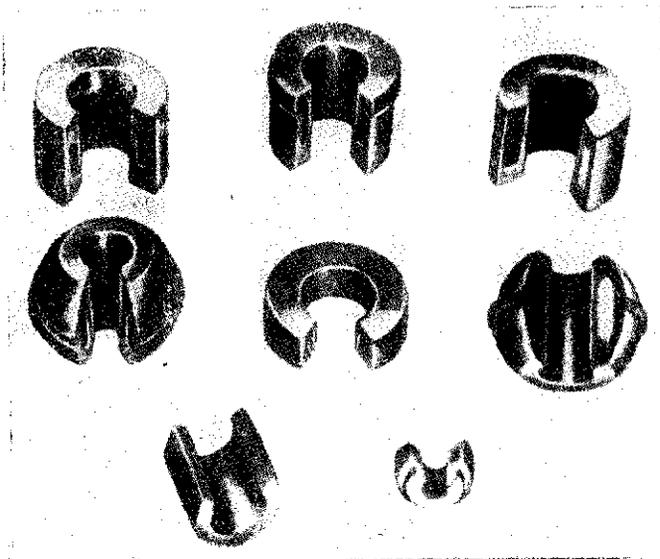


Рис. 129. Различные конструкции спеченных подшипников скольжения с резервуарами для масла (Галлер)

Галлер приводит диаграмму зависимости допускаемого давления на подшипник от скорости вращения или числа оборотов. В основу диаграммы положена нагрузка 35000 Pa . (Данные о размерности отсутствуют. Если принять, что P выражено в фунтах на квадратный дюйм, а v — в метрах в минуту, то при пересчете на метрические единицы допускаемая нагрузка равняется $41 \text{ кг/см}^2 \cdot \text{м/сек.}$). При такой нагрузке подшипник не нужно дополнительно наполнять маслом в течение всего срока его службы.

Были проведены также успешные эксперименты, при которых нагрузки в два раза превышали приведенные выше значения.

Маасен [8] описал своеобразный способ улучшения свойств спеченных железных подшипников: пропитку жидкой серой. Во

время работы такого подшипника за счет выделения тепла на трущихся поверхностях создается тонкий слой сульфидов, который предотвращает заедание металлических поверхностей. Изношенные сульфидные слои непрерывно возобновляются за счет серы, находящейся в порах. Слои сульфидов образуются уже при протитке спеченного железа серой. Кроме того, трущиеся поверхности дополнительно смазываются хорошо размягчающейся серой, пропикающей в поры.

Зибель и Кобитсш проводили специальные испытания на истирание подшипников, пропитанных серой. Сейчас известна только часть полученных ими результатов. На рис. 130 показано, что давления, допустимые на единицу поверхности подшипников, пропитанных серой, почти в два раза превышают допустимые давления на подшипники, пропитанные другими веществами. Вероятно, можно добиться еще лучших результатов. Для поведения материалов характерно, что высокий вначале коэффициент трения с увеличением нагрузки непрерывно уменьшается. До сих пор такая зависимость была установлена только для меди. Обычные сорта спеченного железа при небольших нагрузках имеют небольшой коэффициент трения. При увеличении нагрузки коэффициент трения увеличивается сначала медленно, а затем, после образования задиров, очень быстро. По данным одного большого берлинского предприятия, в 1944 г. были проведены специальные испытания пористого железа, пропитанного серой (скольжение образца в стальных направляющих).

Маасен предлагает применять спеченные железные подшипники, пропитанные серой, в следующих случаях:

- 1) при высоких нагрузках и высоких скоростях скольжения;
- 2) при сильном нагреве материала подшипника;
- 3) при опасности засорения пор;
- 4) при химическом воздействии веществ, растворяющих масла;
- 5) когда невозможно вводить смазку извне.

В странах народной демократии проявляют большой интерес к подшипникам, полученным методами порошковой металлургии. Например, Пухмар [9] приводит подробное описание использования самосмазывающихся подшипников в машиностроении. Главные потребители этих подшипников — общее машиностроение, точная механика и автомобильная промышленность. Имеется потребность также в самосмазывающихся немагнитных подшипниках. В основе работы самосмазывающихся подшипников лежит, по Пухмару, регулирование интенсивности смазки нагревом подшипника.

Пухмар дает указания по обработке и монтажу подшипников. Наилучшие результаты были получены при работе с закаленными и полированными цапфами. Можно использовать также соот-

ветствующие стальные кольца, насаженные на цапфы вала. Зазор между подшипниками и валом должен находиться в пределах 1—2⁰/₀. Пухмар сообщает данные о допускаемых на подшип-

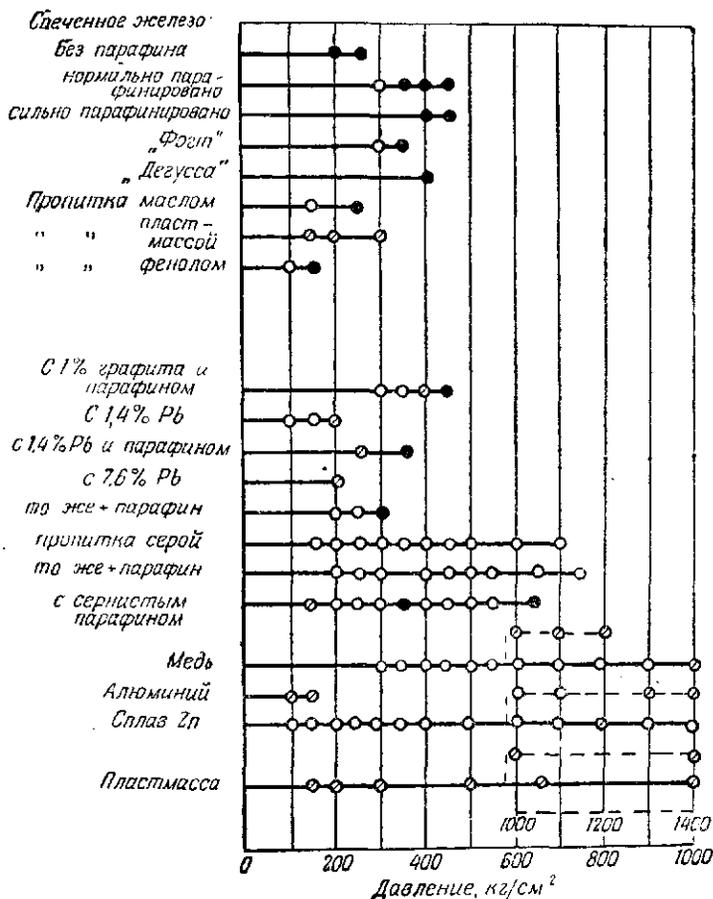


Рис. 130. Износ различных подшипниковых материалов в паре с хромоникельмолибденовой сталью в зависимости от удельного давления. Скорость скольжения 3,12 м/сек (Маассен):

Условные обозначения: черный кружок — разрушение материала пары (стали); светлый кружок — материал пары слабо изношен; перекрещенный кружок — то же, при полном износе

ники нагрузках и приводит перечень наиболее важных размеров подшипников.

Им приведены следующие основные характеристики: плотность 4—5 г/см³, прочность при сжатии 18—24 кг/см², пористость

15—30%, теплопроводность 30 кал/м час град, коэффициент линейного расширения $13 \cdot 10^{-6}$.

Другая область применения пористых спеченных материалов — фильтры, относящиеся к одной из наиболее ранних групп порошковых изделий. На съезде в Кливленде, посвященном химии поверхностей, Харди [10] сообщил об успехах, достигнутых в этом направлении. Пористые металлические материалы в сравнении с керамикой обладают большей механической прочностью, вязкостью и большим сопротивлением ударным нагрузкам; при большой проницаемости они могут быть использованы для фильтрации мелких веществ. Кроме того, эти фильтры можно сваривать, паять и обрабатывать резанием. В химической промышленности и некоторых других отраслях техники подобные материалы используют для фильтрации и смешивания газов и жидкостей, а также в катализаторах, где необходимо иметь большую поверхность единицы объема.

Харди различает пять классов пористости, разделяя их по размерам частиц, которые могут проходить через фильтр. Первый класс предназначен для частиц с максимальными размерами до 0,0025 мм, последний — для частиц с максимальными размерами до 0,038 мм.

Пористые материалы можно соединять со сталью, медью, никелем и их сплавами. При обработке фильтров необходимо, чтобы поры оставались открытыми. Металлические фильтры используют для фильтрации машинного масла, бензина и парафина. Они оказываются особенно полезными там, где производится впрыскивание жидкого горючего и имеется опасность засорения сопел. Фильтры применяются также в производстве спирта, дрожжей и креозола. Здесь используют распределительные устройства, изготовленные из сплавов меди с никелем и оловом.

В иностранной специальной литературе большое внимание уделяют применению пористых материалов для создания охлаждения «выпотеванием». Мур и Грутенхьюз [11, 12] приводят подробные данные об этих материалах. В «потевших» деталях машин к нагретой поверхности этих деталей охлаждающая жидкость или газ подаются через поры. Для изготовления таких деталей используют керамические и спеченные металлические материалы.

Деталь охлаждается следующим образом. Часть тепла отводится непосредственно при нагреве охладителя. При использовании в качестве охладителя жидкости тепло отводится дополнительно за счет испарения жидкости с поверхности детали, что также приводит к снижению температуры детали.

Мур и Грутенхьюз исследовали теоретические основы охлаждения «выпотеванием». Подробно занимались они и вопросами применения порошковых материалов в соответствующих узлах

газовых турбин, например в камерах сгорания, в соединительных трубах, лопатках статора и ротора, т. е. в тех деталях, которые необходимо защищать от действия горючих газов. В качестве охладителя в этом случае обычно используют сжатый воздух. После выхода из пор охлаждаемой детали воздух смешивается с горячими газами. Как показывают проведенные расчеты, применение «потеющих» деталей вызывает лишь небольшие потери энергии в турбине.

Другую важную работу в этой области выполнили Дувец и Мартенс [13]. Они отметили, что основные принципы способа охлаждения с использованием средств охлаждения, действующих навстречу тепловому потоку, содержатся уже в двух американских патентах, не относящихся к ракетным двигателям. Использование материалов, пригодных для охлаждения «выпотеванием» сопел реактивных двигателей, описано в немецкой статье Мейера-Хартвига (1940 г.).

Исследованием пористых материалов, предназначенных для «потеющих» турбинных лопаток, подробно занимались Ленель и Рин [14]. Их статья содержит интересные данные о принципе действия охлаждения «выпотеванием». Рабочие температуры в газовых турбинах и реактивных двигателях лежат несколько выше 800° . Имеется лишь небольшое количество сплавов, которые могут при этой температуре выдерживать растягивающие напряжения, вызываемые центробежными силами. Такие сплавы состоят из кобальта, ниобия, хрома и других дорогих и дефицитных элементов. «Потеющие» детали можно изготавливать из менее легированных сплавов.

Ленель и Рин считают, что сжатый воздух является лучшим средством охлаждения, так как не закупоривает поры. Температура пористых лопаток может быть снижена за счет охлаждения до 600° . Материал должен быть достаточно прочным, чтобы выдерживать нагрузки при этих температурах. Результаты экспериментов показывают, что в таких условиях можно использовать лишь нержавеющие аустенитные стали.

Ленель и Рин описывают закономерности прохождения газов через пористые тела при известном перепаде давления. Они считают, что наиболее важными свойствами материалов для изготовления «потеющих» лопаток являются жаропрочность и проницаемость. Необходимо, однако, принимать во внимание и другие свойства, в том числе усталостную прочность и стойкость против коррозии.

Аналогичны «потеющим» материалам используемые в авиации антиобледенители из пористых металлов, которые изготавливают главным образом из спеченных бронз (сплавов меди с никелем и оловом). Жидкость, предотвращающая обледенение, подается по трубам к узлам самолета, изготовленным из пори-

стого металла. Попав на внешнюю поверхность самолета, жидкость под действием воздушного потока испаряется и препятствует осаждению льда на поверхности.

По данным Лидбитера [15], над подобными антиобледенителями работали в Германии. В этих устройствах использовали медные трубы с пористостью около 70%. Некоторые сведения об этом приводит Харди [10].

Пэлл [15а] сопоставляет различные области использования пористых металлов и методы их изготовления из металлических порошков.

Пористые изделия, как известно, газопроницаемы и плохо поддаются гальваническим покрытиям, поэтому возник ряд предложений по устранению пористости деталей на поверхности.

Патт [15б] сообщает о недавно разработанном методе заполнения пор термопластом «Метазил 19V5», относящимся к группе сложных полистиролов. Этот материал хорошо сопротивляется действию химических реагентов и устойчив при температурах от 60 до 200°.

Перед пропиткой детали обезжиривают и просушивают. Пропитку ведут в баллоне под давлением, перед пропиткой баллон эвакуируют. Пластмассу полимеризируют при 120—150°. Этот метод пропитки применим как для железных, так и для спеченных материалов из цветных металлов, особенно для бронзы.

Следует отметить метод металлографического анализа, разработанный Вахтелем [16]. При исследовании пористых материалов главное затруднение заключается в сохранении граней образца при механической обработке шлифа, иначе невозможно наблюдать края поверхности и места возникновения трещин, а также тонкие покрытия. Во многих случаях обычная заливка образцов недостаточна.

Вахтель предложил особый способ монтажа (запрессовки) образцов, который дает возможность рассматривать их микроструктуру. В качестве основы он предложил использовать специальную бакелитовую порошкообразную массу, а запрессовку вести в соответствующие формы при 160—170°. Для того чтобы бакелитовая масса быстрее достигла нужных температур, формы целесообразно предварительно нагревать. При принятых температурах и давлениях бакелит частично расплавляется и заполняет поверхностные поры образца. При полировке следует избегать нагрева образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kühnel, R. In: Werkstoffe für Gleitlager. Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer Verlag, 1952. 2. Aufl., S. 319—56.
- 1a. Schmid, E., Weber, R. In: Gleitlager. Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer-Verlag, 1953. S. 144—45, 308—10.

16. Koritta, J. In: Usporné materiály ve strojirenstvi. Praha, 1951, s. 93—103.
- 1b. Katz, W.—Metall, 1949, Bd 3, S. 295—96.
2. Weber, R.—Z. Metallkunde, 1948, Bd 39, S. 240—47.
3. Eisenkolb, F.—Metallkundl. Ber., Bd. 27, S. 6—15.
- 3a. Cegielski, W.—Prace Inst. Min-wa Hutn., 1954, t. 6, s. 338—57.
4. Hövel, Th.—Stahl und Eisen, 1952, Bd 72, S. 1157—59.
5. Frössel, W.—Stahl und Eisen, 1951, Bd 71, S. 125—28.
6. Patton, W. G.—Iron Age, 1950, v. 165, p. 91—92.
7. Haller, J.—Mater. and Methods, 1951, v. 33, p. 80—81.
8. Maasen, G.—Stahl und Eisen, 1953, Bd 73, S. 219—22.
9. Puchmar, B.—Samomazná loziska Strojirenstvi, 1952, r. 2, s. 314—16.
10. Hardy, Ch. J.—Chem. Age (Metal. Sec.), 1948, 59, p. 756—57.
11. Moore, N. P., Grootenhuis, P.—Engineer, 1950, p. 230—31.
12. Grootenhuis, P., Moore, N. P.—Iron and Steel Inst. (Spec. Rept. № 43), London, Febr., 1951, p. 281—88.
13. Duwez, P., Mariens, H. E.—Met. Techn. 1948, 15 April. (Techn. Publ. 2343).
14. Lencel, F. V., Recn, O. W.—Spec. Techn. Publ. № 140, Philadelphia, 1953, p. 24—42.
15. Leadbeater, C. J.—Iron and Steel Inst. (Spec. Rept. № 38), London, 1947, p. 191.
- 15a. Pall, D. B.—Aeronaut. Engng Rev., 1954, VI, p. 36—41.
- 15b. Patt, W. N.—Precis Metal Moldg., 1953, Bd II, p. 47—49.
16. Wachtell, R.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, p. 126—28.

Глава XI

ДЕТАЛИ МАШИН И МЕХАНИЗМОВ

Э. БАУМГАРТЛЬ

Методами порошковой металлургии изготавливали сначала только те материалы, которые нельзя было получить методом плавления. Позднее эти методы стали использовать для производства готовых деталей из черных и цветных металлов.

Киффер, Бенесовский и Бартельс [1] объясняют расширение области применения готовых порошковых деталей следующими причинами:

- 1) специфичностью свойств пористости и пластичности;
- 2) возможностью получать материалы с другими ценными физическими и химическими свойствами;
- 3) большой экономией.

Экономия достигается прежде всего за счет изготовления деталей конечной формы, так как полностью снимаются расходы на их обработку. Однако из-за высокой стоимости пресс-форм эта экономия становится заметной только в массовом производстве или при изготовлении таких деталей, которые при обычном методе изготовления подвергаются значительной механической обработке. По сравнению с литыми порошковые детали требуют меньшей дополнительной обработки и обладают более мелкой структурой. Сокращается время изготовления деталей и увеличивается степень использования материала. В сравнении с методом чеканки листового материала порошковые детали получают за один ход пресса при более полном использовании материала. В сравнении с обработкой резанием метод порошковой металлургии существенно сокращает время обработки и значительно сокращает потери материала.

В настоящее время методом прессования и спекания металлических порошков изготавливают также и крупные детали. Лангхаммер [1а] недавно сообщил об изготовлении порошковых деталей весом более 100 кг и о планировании производства деталей весом выше 300 кг. Для изготовления таких деталей необходимы, правда, прессы с усилием 2200 т. Целесообразность изготовления таких больших деталей методом порошковой ме-

таллургии определяется количеством изготавливаемых деталей: при достаточно большом их количестве стоимость пресс-формы, приходящаяся на одну деталь, будет небольшой.

По данным Цапфа [16], прочность стальных спеченных изделий зависит от используемых исходных материалов и способа изготовления. Она изменяется в пределах от прочности бронзы и латуни до прочности среднеуглеродистой стали.

ПОРИСТЫЕ ДЕТАЛИ

Пористые спеченные материалы используют главным образом для изготовления подшипников. Пропитка пор маслом придает таким подшипникам хорошие свойства и прекрасную прирабатываемость. Шредер [2] считает, что масло, выступающее из пор во время работы пористого спеченного подшипника, в диапазоне скоростей 0,3—0,5 м/сек допускает использование больших нагрузок, чем при работе на подшипниках из компактного материала. Другое преимущество пористых подшипников в том, что они требуют небольшого ухода.

Паттон [3], Галлер [4] и Хевель [5] сообщают, что при помощи веществ, улетучивающихся при спекании, внутри подшипника можно создать специальные резервуары («карманы») для увеличения запаса масла. Эизайн [6] указывает, что кроме спеченных железных подшипников, изготавливают также подшипники из латуни, меди и бронзы.

Пропитывая пористые тела другими веществами, можно получать материалы с особыми свойствами. Линч и Снодграсс [7] указывают на преимущества шестеренок, полученных пропиткой медью пористых стальных заготовок. Методы пропитки подробно описываются в разделе «Пропитываемые сплавы».

Кроме спеченного железа, в подшипниках скольжения используют также слабоспекающийся уголь. Недавно Вимер [7а] обобщил данные об особенностях таких подшипников скольжения, выпускаемых в настоящее время в больших количествах. Конструкторы должны учитывать эти особенности.

Высокопористые спеченные изделия можно получать спеканием свободно насыпанных порошков при относительно низких температурах. Как указывает Киффер, Бенесовский и Бартельс [1], а также Брэдли [8], такие пористые детали часто используют в качестве фильтров для воздуха, масла и жидкого горючего. Существенное преимущество этих фильтров заключается в их сравнительно высокой прочности. Киффер, Бенесовский и Бартельс [1] перечисляют также другие области применения пористых материалов — в качестве фильтров, катализаторов и уплотнителей.

Свойства и методы изготовления этих материалов были подробно рассмотрены в гл. X.

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ДЕТАЛИ

Методом порошковой металлургии можно изготавливать сложные детали высокой прочности без дополнительной обработки резанием, иногда с небольшой доводкой. Поэтому количество прецизионных деталей, изготавливаемых этим методом, непрерывно увеличивается. Клаузер [9], например, сообщает об изготовлении шестерен с косыми зубьями. Уэйсон [10] описал необходимые для этого пресс-формы с упрощенной выемкой из них сложных деталей.

По данным Лсвина [11], можно изготавливать высокопрочные шестерни, стоимость которых составляет менее $\frac{2}{3}$ стоимости таких же шестерен из компактного металла.

Монди [12], Брэдли [8] и Энзайн [6] сообщают об изготовлении точных деталей пишущих и счетных машин и деталей автомобилей.

Другие области применения описывает Эверхарт [13].

По данным Шредера [2] и Монди [12], спеченные изделия изготавливают с точностью от 0,1 до 0,01 мм. Почти во всех случаях эта точность достаточна, однако нужно заметить, что для взаимозаменяемых деталей необходим постоянный контроль технологии и инструмента. По мнению Энзайна и Грога [14], при помощи подобного контроля и соответствующих мероприятий (постоянное центрирование матриц, смена изношенных пуансонов, правильный выбор состава порошков и т. п.) процент контролируемых деталей можно значительно снизить.

Наблюдая за отклонениями в размерах деталей, Теплиц [15] пришел к выводу, что нет никакой прямой связи между этими отклонениями, формой детали и составом порошков.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Так как методами порошковой металлургии можно изготавливать изделия с особыми физическими и химическими свойствами и почти без потери металла, то эти методы широко используют в производстве специальных материалов. В работе [16], например, сообщается об изготовлении сердечников из чистого железа для телевизоров. Эти сердечники в сравнении с многослойными имеют лучшие электрические свойства при меньшей стоимости изготовления.

Некоторые магнитные сплавы изготавливают только методами порошковой металлургии. Киффер, Бенесовский и Бартельс [1] приводят многочисленные примеры применения порошковых материалов в вакуумной технике, при изготовлении измерительных приборов, в электропромышленности, при изготовлении алмазно-металлических сплавов. В другой работе

[17] указывается на изготовление спеченных деталей муфт сцепления и тормозных накладок. Спеченные тормозные накладки можно готовить с большой точностью. Их коэффициент трения лежит между 0,25 и 0,275. Магнитные материалы подробно рассмотрены в гл. XVI.

Неоднократно обращалось внимание на возможность производства поршневых колец из спеченной стали. Такие кольца должны были применять в Англии еще во время войны, однако их производство еще не освоено.

Германс [18] сообщает об интересном способе изготовления поршневых колец из спеченной стали, которым пользуются немецкие предприниматели. Спеченные поршневые кольца могут содержать легирующие элементы и тонко распределенный графит. Германс указывает, что существенное преимущество этих колец заключается в минимальных потерях металла при изготовлении. Порошковые поршневые кольца готовят на автоматическом оборудовании; контролю подвергается небольшая часть деталей и расходуется небольшое количество инструмента. Наличие пор и структура спеченных колец обеспечивают хорошую смазку. Механические свойства спеченных поршневых колец не отличаются от свойств стали. Эти кольца обладают также высокой химической стойкостью, не нуждаются в обработке давлением и могут использоваться при полной нагрузке. Стоимость спеченных колец значительно ниже стоимости литых. Подробных данных о производстве этих колец не приведено; указывается только, что кольца изготавливают с небольшим припуском на механическую обработку. Германс указывает, что четыре немецких моторостроительных завода используют спеченные поршневые кольца. Срок службы таких колец в дизельных моторах примерно в два раза выше, чем изготовленных из компактного металла. По способу Назера и Цирмы (см. гл. II и VIII) из порошков можно изготавливать также проволоку. Как указывает Франсен [19], в качестве исходного материала при этом используют ленту, разрезая ее на части и затем протягивая. Полуфабрикат для изготовления проволоки можно получить также из катаных профилей. В дальнейшем этот полуфабрикат подвергают уплотнению и протяжке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kieffer, R., Benesovsky, F., Bartels, H. J.—*Industrie und Technik* (Wien), 1947, № 3, S. 64—66; № 4, S. 88—92.
- 1a. Langhammer, A. J.—*Precis Metal Moldg.*, 1953, v. II, № 3, p. 34—35, 80—81.
16. Zapi, G.—*Konstruktion*, 1954, Bd 6, № 6, S. 209—15.
2. Schroeder, W.—*Technik*, 1952, Bd 7, № 6, S. 304—10.
3. Patton, W. G.—*Iron Age*, 1950, v. 165, p. 91—92.
4. Haller, J.—*Mater. and Methods*, 1951, v. 33, p. 80—81.

5. Hövel, Th.—*Stahl und Eisen*, 1952, Bd 72, S. 1157—59.
6. Ensign, E. E.—*Iron Age*, 1949, v. 164, p. 76—80.
7. Lynch, D. W., Snodgrass, T. J.—*Iron Age*, 1950, v. 165, p. 83—86.
- 7a. Wiemer, H.—*Konstruktion*, 1954, Bd 6, № 6, S. 223—29.
8. Bradley, D. C.—*Iron Age*, 1949, v. 164, p. 86—89.
9. Clauser, H. R.—*Mater. and Methods*, 1948, v. 28, № 5, p. 64—68.
10. Wayson, J.—*Iron Age*, 1950, v. 165, p. 93—94.
11. Levin, C. G.—*Mach. Design*, 1951, v. 23, № 8, p. 117—19.
12. Mondy, P.—*Iron Age*, 1950, v. 165, p. 80—82.
13. Everhart, J. L.—*Mater. and Methods*, 1953, p. 98—100.
14. Ensign, E. E., DeGrote, I. A.—*Iron Age*, 1950, v. 165, p. 83—86.
15. Toeplitz, W. R. In: *Proc. of the Fifth Annual Meeting, Metal Powder Assoc., Chicago*, 1949, p. 36—50.
16. *Iron Age*, 1949, v. 164, p. 74.
17. *Machinery (London)*, 1951, v. 79 p. 855—58.
18. Hermanns, A.—*Precis. Metal Mold.*, 1954, v. 12, № 2, p. 35—37, 78—81.
19. Fransen, H.—*Draht*, 1954, Bd 5, № 2, S. 50—53.

ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ

Г. ШПИНДЛЕР

В этой главе рассмотрены переходные металлы IV, V и VI групп периодической системы.

Молибден и вольфрам применяли ранее только в лампах накаливания и высоковакуумной аппаратуре. Сейчас эти металлы применяют в газовых турбинах, в ракетных и реактивных двигателях, в оборудовании для получения атомной энергии; все более широкое применение они находят в качестве жаропрочных конструкционных материалов.

Трудность получения литых тугоплавких металлов заключается в их высокой температуре плавления. Вопрос о материалах для тиглей и литейных форм часто оказывается неразрешимым. Порошковая металлургия позволяет обойти эти трудности, поэтому тугоплавкие металлы широко изготовляют этим методом.

Непрерывно увеличивающийся спрос на тугоплавкие металлы, особенно на титан и цирконий, стимулировал интенсивные поиски рационального метода плавления. Наиболее подходящей оказалась плавка в дуговых и индукционных печах.

Обобщая современное состояние производства тугоплавких и редких металлов, Бенесовский [1] подчеркнул решающее влияние, которое оказали достижения в производстве оборудования и в технике высокого вакуума. Преимущество метода плавления в сравнении с методом прессования и спекания заключается в возможности получения больших слитков, пригодных для дальнейшей обработки. При этом стоимость конечного продукта можно существенно снизить.

В табл. 29 приведены свойства важнейших тугоплавких металлов.

Тугоплавкие металлы разделяются на две группы. Окислы металлов первой группы легко восстанавливаются водородом. Металлы этой группы (вольфрам, молибден, рений) не склонны к образованию соединений с азотом и водородом. Все это сильно облегчает получение порошковых металлов. Ко второй группе относятся металлы, образующие трудновосстановимые окислы (титан, металлы группы тантала). Спекание металлов

Таблица 29

Свойства тугоплавких металлов
(Бенесовский)

Металлы	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Температура плавления $^{\circ}\text{C}$	σ_b кг/мм^2	δ %	Модуль упругости $E, \text{кг/мм}^2$	Удельное электрическое сопротивление $\text{мком}\cdot\text{см}$
Титан	4,5	1727	57—80	28—4	11800	56
Цирконий	6,5	1860	56—77	20—8	7700	48
Гафний	13,3	2230	—	—	14100	30
Ванадий	6,1	1720	57—109	7—1	15500	24,8
Ниобий	8,6	2500	35—70	30—1	—	13
Тантал	16,6	3030	90—120	10—2	18800	15,5
Хром	7,0	1920	—	—	19800	19
Молибден	10,2	2620	80—200	30—5	33600	5,0
Вольфрам	19,3	3380	140—400	2—0	41500	5,5

этой группы необходимо проводить в атмосфере инертных газов или в глубоком вакууме. Для такой обработки требуются специальные прецизионные агрегаты, что затрудняет промышленное получение этих металлов методами порошковой металлургии.

В настоящее время основной задачей целого ряда научных исследований является улучшение механических свойств тугоплавких металлов при различных температурах и получение высококачественных сплавов.

ВОЛЬФРАМ

По металлургии вольфрама имеется ряд специальных работ: Киффера и Бенесовского [2], Чалланзонета [3], Нахтигала [4] и, кроме того, монография Смителса [5].

Блюменфельд [6] описал месторождения вольфрамовых руд, в том числе вольфрамита и шеелита, способы переработки руд и получение вольфрамового порошка. Чалланзонет [3] подробно описывает химические способы обогащения сырых материалов и металлографический контроль процессов спекания. Функ, Мюллер и Торним [7] показали, что вольфрам можно получить из руд и отходов производства способом хлорирования. Этот метод дает возможность разрабатывать бедные вольфрамовые месторождения.

Методы определения размеров частиц порошков вольфрама и карбида вольфрама и пористости см. в гл. II.

Нахтигаль [8, 9] исследовал при температурах до 800° твер-

дость, прочность при растяжении, удлинение и электропроводность вольфрама средней степени чистоты (99,9%). Опыты он проводил с вольфрамовыми листами и вольфрамовой проволокой. В интервале температур от -78 до 300° сильно уменьшалась твердость вольфрама, имеющего текстуру обработки. В противоположность твердости и прочности зависимость электросопротивления от температуры выражалась прямой линией.

МОЛИБДЕН

Свойства молибдена и производство молибдена методами порошковой металлургии описывают Киффер и Бенесовский [10], Нахтигаль [11] и Парке [12]. Эти авторы описывают главным образом результаты многочисленных американских исследований, не опубликованных в периодической печати. Функ с сотрудниками [7] исследовали возможность прямого извлечения молибдена из руд и промышленных отходов методом хлорирования. Эти эксперименты подтвердили возможность практического использования метода хлорирования.

В последнее время значительное развитие получило производство молибдена плавкой в дуговых печах. Молибденовая компания «Климакс» получает слитки молибдена весом около 225 кг. Молибден плавят в электрической дуге переменного тока; дугу создают между молибденовым электродом и расплавом; электроды изготовляют методом мундштучного прессования.

Важной проблемой является разработка метода поверхностной защиты молибдена от окисления; это даст возможность использовать хорошие прочностные свойства молибдена при высоких температурах в окислительной атмосфере. При температурах выше 760° на молибдене образуется MoO_3 , даже если в атмосфере присутствует незначительное количество кислорода. Скорость окисления молибдена высока (0,5—1,25 мм/час); в большинстве практических случаев такая скорость недопустима. Несмотря на многочисленные исследования последних лет, пока не удалось разработать универсальный метод защиты молибдена от окисления; разработанные методы применимы лишь в специальных случаях.

Брукарт, Уолен, Джеффи и Гонзер [13] исследовали, возможно ли наносить защитный слой при прокатке молибдена. Авторы установили, что молибден можно защитить от окисления, нанося на его поверхность слой никеля или сплава, состоящего из 90% платины и 10% родия. Были проведены эксперименты по определению скорости ползучести листового молибдена, покрытого с обеих сторон слоем никеля (толщина слоя никеля составляла 15% от толщины молибденового листа). При 980° и нагрузке 350 кг/см^2 скорость ползучести равнялась 0,0001% в час. Однако защита молибдена от окисления никелем

ограничена сравнительно низкой температурой плавления никеля. Широкому применению покрытий молибдена благородными металлами препятствует их высокая стоимость.

Байдлер, Повелл, Кемпбелл и Интэма [14] осаждали кремний (из газовой фазы) на поверхность молибдена. Слой силицидов толщиной 0,025 мм достаточно хорошо защищает молибден от окисления на воздухе в течение 4000 час. при 1000°, а при 1700° — в течение всего лишь 30 час. Однако пластическая деформация молибдена резко ухудшает защитные свойства силицидного слоя.

Способы нанесения защитного слоя подробно описаны в гл. XIV.

Покрытие молибдена керамикой применимо лишь в некоторых особых случаях. В сравнении с описанными выше керамические покрытия не имеют никаких преимуществ [15].

Интересное применение керамических покрытий для защиты от окисления молибденовых нагревательных элементов описано Левиным [16]. Такие элементы могут работать на воздухе при высоких температурах. Срок службы так называемых улучшенных «стратит-элементов» при 1300° достигает 8000 час., а при 1500° — от 500 до 800 час.

Проводились также опыты по нанесению на молибден защитных гальванических покрытий. Эти покрытия исследованы еще недостаточно полно. Нет также широких исследований скоростей диффузии и составов образующихся промежуточных слоев [12].

Наконец, следует упомянуть о возможности повысить сопротивление окислению легированием молибдена. Большинство разработанных до сих пор покрытий очень хрупки и с трудом поддаются обработке. В настоящее время в этой области проводятся широкие исследования. В ходе этих исследований было установлено, что слой алюминия, нанесенный на молибден, надежно защищает молибден от окисления при нагреве до 900° в течение 500 час. Этот защитный слой состоит из соединения алюминия с молибденом.

Система Mo—Al была исследована Вахтеллем [17]. Он приводит данные также о поведении сплавов при окислении. Особенно хорошую жаростойкость при 1150° имеют сплавы, содержащие 40 и 45% Al. Механизм окисления этих сплавов еще не совсем ясен. В гл. XIV приведены дополнительные данные по этому вопросу.

Исследования механических свойств молибдена при различных температурах опубликованы многими авторами. Данные о механических свойствах молибдена необходимы при использовании его для изготовления деталей машин, работающих при высоких температурах.

Бехтольд и Скотт [18, 19] провели сравнительное исследование механических свойств литого и порошкового молибдена в строго определенных условиях. Молибден имеет ясно выраженный температурный интервал перехода из пластического состояния в хрупкое. Он легко деформируется при температурах, превышающих эту критическую температуру, но при более низких температурах молибден хрупок. Среднюю температуру этого переходного интервала обычно принимают за температуру перехода из пластического состояния в хрупкое.

Порошковый молибден имеет более низкую переходную температуру. В противоположность большинству других металлов у молибдена после холодного упрочнения повышается способность к обработке давлением. Хрупкость в холодном состоянии обнаруживается по переходу пластического разрушения в хрупкое при испытании молибдена на растяжение. Отожженный мелкозернистый молибден переходит в хрупкое состояние в интервале температур от 0 до 35°. Грубозернистый материал переходит в хрупкое состояние при более высоких температурах. Переходная температура зависит от большого количества различных факторов, в том числе и от распределения нагрузки. Образцы с надрезом переходят в хрупкое состояние при 125°. Противоречивые данные, полученные при испытаниях и при использовании молибдена при комнатной температуре, объясняются влиянием различных факторов на поведение молибдена в области низких температур.

Лоуг, Дайк и Бир [20] исследовали прочность молибдена при температурах от 980 до 1315°. Они установили, что как в деформированном состоянии, так и после рекристаллизации молибден обладает в области исследованных температур большей жаропрочностью, чем карбид титана и сплавы на основе карбида титана, сцементированного кобальтом. При температурах ниже 815° прочность молибдена меньше прочности сплавов никонель X и меньше прочности других жаропрочных сплавов, используемых при этих температурах. При длительных испытаниях в защитной атмосфере молибден обнаруживает лучшие свойства, чем обычные литые жаропрочные сплавы.

Нахтигаль [8, 9] исследовал твердость, прочность при растяжении и удлинение молибдена, содержащего 99,85% Mo, при средних и низких температурах. Молибден, обладающий текстурой обработки, обнаруживает резкое уменьшение твердости и прочности в интервале температур от +200 до -78°. В области температур от 0 до 200° с повышением температуры при испытаниях частично рекристаллизованного молибдена наблюдается сильное уменьшение удлинения.

Маддин и Понд [20a] исследовали влияние скорости деформации на свойства молибдена при комнатной температуре. Они

установили, что после разрыва деформированные и отожженные образцы имеют почти одинаковое удлинение. Увеличение скорости деформации с $0,00018\%$ в сек. до $0,00138\%$ в сек. привело к увеличению прочности при растяжении на 11% и к повышению предела текучести на $12,1\%$. Одновременно произошло уменьшение сужения шейки и удлинения.

Халломон и Джеффи [21] считают, что влияние скорости деформации может быть выражено следующим уравнением:

$$\sigma = k(\dot{\epsilon})^n,$$

где σ — усилие, приходящееся на единицу площади;

$\dot{\epsilon}$ — скорость деформации;

k, n — константы, зависящие от прочности при постоянной скорости деформации.

Графическая интерпретация результатов испытаний показывает, что это уравнение применимо и к молибдену. Фишер и

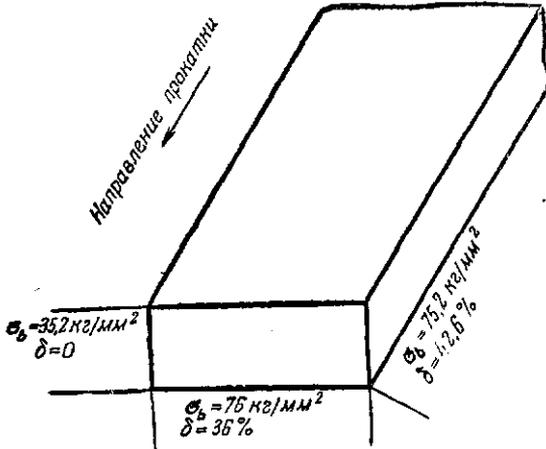


Рис. 131. Анизотропия механических свойств молибдена (Байрон и Бекер)

Джексон [22] при испытаниях на изгиб образцов поликристаллического металла с текстурой литья установили, что способность к деформации сильно зависит от направления деформации. Отжиг молибдена при 1150° в вакууме или в чистом водороде улучшает деформируемость молибдена, но не изменяет структуру молибдена. Горячая деформация при 1250° существенно улучшает деформируемость молибдена в направлении роста кристаллов. Байрон и Бекер [23] также исследовали влияние обработки на свойства молибдена. Установленная ими зависимость механических свойств от направления обработки (при обжатии, равно 56%) показана на рис. 131.

Челиус [24] указывает, что дальнейшая обработка молибдена обычными методами: резание, глубокая штамповка, нарезка резьбы, пробивка отверстий и т. п. не сопровождается какими-либо особыми трудностями.

ХРОМ

Кроль, Хергерт и Йеркес [25, 25a] занимались получением ковкого хрома. Они получали порошкообразный хром, восстанавливая треххлористые его соединения магнием в атмосфере гелия. Образующиеся хлорид магния и избыточный магний удаляли из хрома возгонкой в вакууме. Полученный порошок хрома довосстанавливали в сухом очень чистом водороде при 1000°. (Водород получали из гидрида циркония. При нагреве гидрид циркония диссоциирует и отдает водород, а металлический цирконий служит геттером для поглощения газообразных примесей.) Затем порошок хрома прессовали и спекали. Спеченные заготовки вновь прессовали (в горячем состоянии в защитных оболочках) и прокатывали при температуре выше 500°. Полученные листы хрома при комнатной температуре были хрупкими, их можно было подвергать любой деформации только при температурах выше 500°. Даже большие обжатия при горячей механической обработке не позволяют получить хром, пластичный при комнатной температуре (для молибдена и вольфрама это возможно). Однако обработка хрома резанием не вызывает никаких затруднений. Хром имеет твердость около 60 R_v . Кроль с сотрудниками не смог установить причину своеобразного сочетания низкой твердости и хрупкости хрома при комнатной температуре. Они полагают, что хрупкость хрома обуславливается присутствием небольших количеств растворенного в нем кислорода. Бреннер и другие [26], напротив, считают, что хрупкость хрома обусловлена субмикроскопическими выделениями частиц окислов по границам зерен. Бреннер сумел показать, что при нагреве до температур выше 1200° происходит слияние частиц окислов в сравнительно большие включения, которые можно наблюдать в микроскоп. Свойства отожженного электролитического хрома совершенно аналогичны свойствам хрома, полученного восстановлением. Электролитический хром после любой горячей обработки остается мягким и хрупким при комнатной температуре. Можно надеяться, что при более тщательном довосстановлении можно будет получить металлический хром, достаточно пластичный при комнатной температуре.

ТАНТАЛ

Нахтигаль [27] дает общий обзор порошковой металлургии тантала. Исходным сырьем обычно являются танталит и ниобит. Химическими методами из этих руд получают соли тантала.

Полученные соли очищают от примесей многократной кристаллизацией. Металлический тантал получается или электролизом, или восстановлением металлическим калием. Спекание тантала необходимо проводить в вакууме, так как тантал интенсивно растворяет все газы и в особенности водород. После спекания прутки тантала обжимают в холодном состоянии на 5—20% и повторно спекают в вакууме. После такого второго спекания сильно повышается способность тантала к обработке давлением в холодном состоянии.

По остальным свойствам тантал занимает промежуточное положение между вольфрамом и молибденом.

Общий обзор способов производства и свойств тантала был сделан также Мюллером [27а].

Мейерс [28] определял оптимальные условия спекания электролитического порошка тантала. Брикет пресованного тантала (давление 8 т/см²) подвергали трехступенчатому спеканию в вакууме 10⁻³—10⁻⁴ мм рт. ст. Сначала брикеты некоторое время выдерживали при 1150° для удаления основной массы летучих примесей, затем нагревали до 2000° для удаления оставшихся менее летучих примесей. Окончательное спекание проводили при 2600° в течение 4 час. После холодной обработки давлением с обжатием до 40—60% проводили отжиг тантала в вакууме при 2600° в течение 2 час. При этом отжиге усадка достигала 4—5%, плотность 16,5—16,6 г/см³, твердость по Виккерсу 65—70 кг/мм².

Тантал, полученный описанным способом, легко поддавался дальнейшей обработке обычными методами [29].

Изаца, Шалер и Вульф [30] считают, что порошок тантала можно получать в промышленном масштабе, восстанавливая пентахлорид тантала магнием. Этот порошок особенно пригоден для получения компактного порошкового тантала, так как состоит из мелких и однородных по размерам частиц.

Мейерс [31] исследовал свойства сплавов тантала с вольфрамом и молибденом (до 20% (атом.) каждого). Он установил, что при содержании вольфрама и молибдена, превышающем 10%, сильно ухудшается обрабатываемость сплавов; даже нагрев до 500° не приводит к улучшению обрабатываемости.

Присадки вольфрама и молибдена повышают прочность при растяжении, твердость и электросопротивление, уменьшают удлинение и повышают температуру смягчающего отжига на 50°. Интересно отметить, что присадки вольфрама и молибдена в одинаковой степени изменяют свойства тантала. Легирование тантала вольфрамом и молибденом не улучшает стойкость тантала против окисления. При температурах выше 620° образуется слой окислов, плохо прилегающий к поверхности. Спла-

вы тантала с вольфрамом и молибденом так же увеличивают свою твердость при насыщении газами, как и чистый тантал.

НИОБИЙ

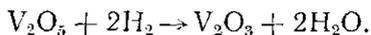
Свойства ниобия совершенно аналогичны свойствам тантала. В настоящее время чистый металлический ниобий имеет лишь небольшое техническое применение. Ниобий превосходит тантал при использовании его в качестве геттера в электронных трубках.

ВАНАДИЙ

Янч и Цемек [33] получали ванадий осаждением из газовой фазы. Чистый тетрахлорид ванадия, полученный из феррованадия, потоком водорода подавался в печь, предварительно нагретую до 700°. Реакция восстановления ускорялась за счет интенсивного перемешивания газа струей водорода, направленной против движения основного газового потока. Авторам статьи удалось получить порошок, содержащий 99% ванадия (остальное водород). Состав порошка определяли химическими и спектральными методами. Частицы порошка имели размер от 0,2 до 0,3 мк.

Григори и Лилендаль [34] получали ковкий ванадий, восстанавливая V_2O_3 кальцием. Преимущество использования в качестве исходного материала V_2O_3 вместо V_2O_5 заключается в возможности увеличения благоприятного в термическом смысле относительного количества ванадия.

Первая стадия получения порошка заключается в восстановлении пятиоксида ванадия водородом до трехоксида. Восстановление ведут в трубчатой печи в лодочках из никеля или из нержавеющей стали. Восстановление идет по следующей реакции:



В результате реакции образуется темно-серая трехокись ванадия. Полученную трехокись смешивают с мелкоизмельченным кальцием и хлоридом кальция (1 : 6 : 1 мол). Смесь нагревают в высокочастотной печи в атмосфере аргона (давление аргона 0,8 ат). После окончания реакции продукты восстановления выдерживают в печи в течение часа при температуре около 1000°. Охлажденные продукты реакции выщелачивают 40—50%-ным раствором уксусной кислоты (при охлаждении). Для удаления оставшихся солей и кислот порошок многократно промывают водой и сушат в вакууме при 40—50°. Обиций коэффициент извлечения достигает 80—85% при восстановлении 200—500 г V_2O_3 . Полученный порошок не устойчив и при хранении приобретает зеленоватый оттенок, поэтому сразу же после сушки порошок подвергают дальнейшей обработке.

Порошок можно перевести в устойчивое состояние, нагревая его в вакууме 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст. до 400° . При таком нагреве из порошка выделяется большое количество водорода. Дегазированный порошок пирофорен.

Прессование порошка производят под давлением 2,3—3,1 т/см², полученные брикеты спекают в вакууме. После спекания при 1000° в течение 10—15 час. получают нестойкие на воздухе изделия с низкой плотностью. Относительная плотность изделий, спеченных при 1400 — 1500° в течение 1—2 час. достигает 98%. На воздухе эти изделия обладают достаточной стойкостью. В работе описана печь, в которой спекание можно проводить в одну стадию.

Ванадий, полученный этим способом, можно протягивать в проволоку и прокатывать в листы совершенно так же, как титан и цирконий.

Физические свойства ванадия в значительной степени зависят от содержания кислорода и азота. Прочность отожженного ванадия, содержащего 0,1—0,25% кислорода и 0,01—0,04% азота, достигает 70 кг/мм². Для образцов диаметром 2,54 мм, изготовленных из такого металла, удлинение, измеренное на длине 12,7 мм, составляет 23%. Вследствие небольшого количества измерений и малой точности определения содержания кислорода и азота полученные значения дают только порядок величины прочности чистого металла. Можно предположить, что при дальнейшей более полной очистке ванадия от кислорода и азота прочность ванадия уменьшится, а удлинение увеличится.

По данным Функа с сотрудниками [7], ванадий можно извлекать из руд и промышленных отходов прямым хлорированием.

ТОРИЙ

Эспе [35] описал способ получения тория, применявшийся в Германии во время последней войны. Торий получали восстановлением окиси тория кальцием в присутствии хлорида кальция. Окись тория, кальций и хлорид кальция перед восстановлением тщательно промывали. Восстановление вели в железных резервуарах в вакууме при 1100° .

После окончания реакции в железный резервуар впускали аргон. Продукты реакции после охлаждения извлекали из резервуара и размалывали. Полученный порошок промывали водой, соляной кислотой, еще раз водой и затем просушивали. После промывки порошок содержал 99,5% тория, а также кислород, кальций, натрий и около 0,1% железа. Содержание кальция не должно превышать 0,05%, железа 1%. При более высоком содержании кальция и железа торий становится хрупким и не поддается обработке давлением в холодном состоянии.

Порошок тория просеивают обычным методом. Для получения компактного тория используют порошок с размерами частиц менее 0,06 мм. Спресованные брикеты (под давлением 3,5 т/см²) сушат в вакууме при 60° и затем спекают в вакуумной печи при 1320—1360° в течение 3 часов. Обработку давлением спеченных заготовок чередуют с промежуточными отжигами в вакууме при 1300°. Степень деформации между промежуточными отжигами достигала 15—20%. Таким методом удавалось получать листы толщиной 0,05 мм и проволоку диаметром до 0,5 мм.

Изготовленные листы и проволоку можно было легко деформировать и обрабатывать резанием.

Металлический торий с успехом используют в качестве специального материала в электротехнике, например при изготовлении магнетронов и коротковолновых трубок.

ЦИРКОНИЙ

В последнее время достигнуты большие успехи в металлургии циркония и титана. Общий обзор металлургии циркония, по данным многочисленных статей, опубликованных в американской литературе после 1945 г., был сделан Шлютером [36]. Производство и свойства циркония описаны также Миллером [36a]. Кроме старых методов (йодидный, метод Кроля), цирконий можно получать методом, разработанным в последнее время Горным бюро США [37]. Сначала из цирконового руды получают карбид циркония, который затем подвергают хлорированию. В качестве восстановителя используют магний; восстановление ведут в атмосфере инертных газов. Образовавшийся хлорид магния и избыточный магний удаляют из продуктов реакции возгонкой в вакууме при 925°. Цирконий получают в виде губки, которую в дальнейшем переплавляют.

По данным Миллера [38], в Японии разработан способ электролитического получения циркония из растворов оксихлоридов циркония, содержащих карбонаты аммония.

Металлический цирконий, полученный любыми известными в настоящее время способами, всегда содержит 0,5—3% гафния. Отделение гафния от циркония затруднительно, так как свойства этих элементов очень близки друг к другу. По данным Литтона [39], фракционной дистилляцией смеси технически чистого тетраоксида циркония с оксихлоридом фосфора можно получить цирконий, почти совершенно не содержащий гафния. Конденсат растворяют в метаноле и обрабатывают; в осадок выпадает окись циркония. К ней примешивают древесный уголь и затем хлорируют в струе хлора. Полученный тетраоксид циркония восстанавливают металлическим натрием в присутст-

вни хлорида кальция в атмосфере гелия. Образовавшуюся при восстановлении циркониевую губку обрабатывают способом де Боера (термическое разложение ZrJ_4). Этот метод обеспечивает получение циркония чистотой 99,93%.

Плавка циркония связана с большими трудностями, так как цирконий восстанавливает почти все окислы. Очень трудно подобрать материал для тиглей. Плавление необходимо проводить в глубоком вакууме ввиду большой склонности циркония к поглощению газов. В связи с этим для получения компактного циркония целесообразнее всего использовать методы порошковой металлургии. Хауснер, Калиш и Ангиер [40] описали такое производство.

Исходный порошок циркония должен удовлетворять следующим требованиям: высокая степень чистоты, одинаковая форма и размеры частиц порошка, малая степень сжатия¹. Брикет, полученные из порошка, должны обладать достаточной прочностью. Хауснер, Калиш, и Ангиер использовали йодидный цирконий, поддающийся механическому измельчению. Для придания цирконию хрупкости, необходимой при механическом измельчении, цирконий насыщают водородом при 400—800°, при этом образуется гидрид циркония. Для этой цели необходимо применять очень чистый водород, так как металлический цирконий как геттер очень сильно поглощает газы. Полученный гидрид легко размалывают в ступках. Разложением гидрида в вакууме можно легко получить мелкий порошок циркония.

При получении металлокерамического циркония можно пользоваться порошками циркония, гидрида циркония или смесью этих порошков. Прессование порошков проводят при давлениях от 6 до 8 т/см². Брикет из порошка циркония спекают в высоком вакууме (не менее $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) или в атмосфере аргона при 1300°. Брикет из гидрида циркония необходимо спекать в вакууме, иначе в изделиях останется значительное количество водорода.

Спекание брикетов можно проводить в графитовых лодочках в графитовой засыпке. Спекание в таких условиях обычно не приводит к науглероживанию брикетов. Как уже указывалось ранее, при спекании нельзя использовать окись бериллия, окись кремния, окись циркония и большинство других тугоплавких окислов, потому что цирконий реагирует с этими окислами.

Спеченные образцы, полученные из порошка гидрида циркония, по механическим свойствам (например, по способности к обработке давлением) и по сопротивлению коррозии превосходят образцы, полученные из циркониевого порошка. Это объясняется, по-видимому, малым содержанием кислорода и азота в

¹ Степень сжатия определяется отношением объема порошка к объему брикета, полученного при определенном давлении прессования.

гидриде, в то время как порошок металлического циркония всегда содержит определенное количество этих газов. Порошок гидрида можно прессовать при низких давлениях, а при спекании можно получать компактный металл. Однако приходится считаться с малой прочностью брикетов.

Хауснер, Калиш и Ангиер указывают на следующие преимущества использования порошка гидрида циркония:

- а) уменьшение времени изготовления порошка;
- б) снижение стоимости производства порошка;
- в) улучшение физических свойств спеченного циркония;
- г) уменьшение времени и температуры спекания, причем объясняется возможным достижение теоретической плотности.

Иные свойства спеченных образцов из гидрида циркония объясняются следующим образом: при нагреве гидрид циркония разлагается, что сопровождается увеличением подвижности металлических атомов, так как в момент разложения атомы находятся в неустойчивом состоянии. Подвижность атомов в момент разложения соответствует значительно более высоким температурам, чем соответствующая температура разложения. В этих условиях большое количество атомов обладает энергией, необходимой для их перемещения, и многочисленные участки кристаллической решетки стремятся занять положение с минимально возможным запасом свободной энергии. Это обуславливает высокую скорость спекания [41, 42].

Порошок циркония также можно прессовать в горячем состоянии. Горячее прессование целесообразно проводить в стальных пресс-формах, выложенных внутри графитом, в вакууме при 600° . В такой пресс-форме можно давать 15-минутные выдержки под давлением 4 т/см^2 . После горячего прессования удельный вес образцов достигает $6,53 \text{ г/см}^3$ (теоретический удельный вес $6,59 \text{ г/см}^3$).

Свойства циркония, которые обычно приводят в специальной литературе, являются по существу свойствами сплавов циркония и гафния, содержащих до 3% Hf. Поэтому большое значение имеют данные Литтона о металлическом цирконии высокой степени чистоты (99,93%, стр. 362). Средняя твердость 29 проб составляла $20,9 R_A$, что соответствует $90,1 \text{ кг/мм}^2$ по Виккерсу. Наиболее низкие значения твердости составили $9,5 R_A$ ($72 H_V$). Чистый металлический цирконий обладает также хорошей деформируемостью в холодном состоянии и допускает обжатия до 95%.

Хауснер, Калиш и Ангиер [40] исследовали механические свойства полученного ими циркония. Оказалось, что давление прессования слабо влияет на плотность образцов, спеченных при высоких температурах в течение длительного времени. При кратковременном спекании при низких температурах необходи-

мо применять большие давления прессования. Например, теоретическую плотность можно получить при прессовании брикетов под давлением 12 т/см^2 с последующим спеканием при 1150° в течение 1 часа.

При нагревании порошка гидроксида циркония в области температур $1100\text{—}1200^\circ$ происходит значительный рост зерна; при 1000° и ниже зерна растут незначительно.

Плотный спеченный цирконий имеет твердость $92 \pm 2R_B$. Отклонения от этих значений объясняются различным содержанием кислорода и различной величиной зерна. С увеличением содержания кислорода повышается твердость.

На электрическое сопротивление заметное влияние оказывает содержание кислорода и плотность. Влияние величины зерна незначительно и им можно пренебречь.

Результаты измерения показывают, что с повышением температуры спекания электросопротивление сначала уменьшается, а затем снова увеличивается. Уменьшение электросопротивления объясняется увеличением плотности, а увеличение сопротивления — по-видимому, насыщением кислородом. Если это положение правильно, то удельное электросопротивление можно признать за критерий, характеризующий условия спекания. Удельное электрическое сопротивление чистого циркония при 0° равно $39\text{—}41 \text{ мком см}$, при комнатной температуре — $40\text{—}42 \text{ мком см}$. Удельное сопротивление циркония, измеренное Хауснером, Калишем и Ангиером, составляло $58\text{—}60 \text{ мком см}$. Это различие данных можно объяснить разным содержанием кислорода в цирконии.

Цирконий очень хорошо деформируется. По данным 50 опытов, цирконий в холодном состоянии допускает в среднем обжатия примерно до 62% . По-видимому, давление прессования, время и температура спекания не оказывают существенного влияния на деформируемость циркония.

По данным Швопе и Чабб [43], небольшие присадки легирующих элементов сильно улучшают прочностные свойства циркония. Ниже описываются механические свойства сплавов циркония, в том числе и свойства литых сплавов.

При плавке в графитовых тиглях цирконий насыщается углеродом до $0,3\%$. Молибден и ниобий сильнее других элементов улучшают механические свойства циркония. Измерения горячей твердости показывают, что молибден и ниобий сильно повышают твердость при температурах до 500° . Титан оказывает существенное влияние на свойства циркония в области температур $300\text{—}700^\circ$. При температурах выше 600° алюминий, тантал и ванадий, по-видимому, также существенно влияют на свойства циркония. На основании результатов, полученных при исследовании двойных сплавов, были разработаны тройные сплавы, ко-

торые можно использовать в широком температурном интервале. Цирконотитаномолибденовые сплавы (3,9% Ti, 1,9% Mo) сохраняют высокую твердость и прочность до 500°; при более высоких температурах они размягчаются. Сплавы, содержащие титан (4,6%) и алюминий (0,8%), при комнатной температуре имеют

Таблица 30
Механические свойства циркониевых сплавов при 500°*
(Швоне и Чабб)

Присадки к цирконю			Предел текучести $\sigma_{0.2}$ кг/мм ²	σ_b кг/мм ²	δ , %	ψ , %
присадка	% (вес.)	% (атомн.)				
	Без присадок		7,8	15,1	45	55
	»	»	11,2	16,8	30	44
	»	»	6,3	10,5	71	63
Al	1,2	0,38	12,6	21,0	31	34
»	2,4	0,82	15,7	24,3	49	57
»	2,5	0,87	17,5	26,6	30	37
»	3,4	1,2	16,5	18,8	34	41
»	5,3	2,0	22,4	33,6	25	38
Pb	2,2	4,7	14,8	21,7	31	39
Mo	0,78	0,82	10,2	17,0	52	62
»	0,85	0,90	20,9	29,8	27	60
»	0,85	0,90	21,0	30,5	21	54
»	1,1	1,2	25,1	33,6	44	58
Ni	2,7	1,8	5,5	10,1	82	64
Nb	1,6	1,6	13,4	18,8	59	77
»	2,2	2,2	24,5	30,1	9	15
Ta	1,5	3,0	15,1	19,6	21	32
»	3,0	9,5	16,1	22,4	36	53
»	3,3	6,4	18,9	22,9	24	46
Ti	2,9	1,6	9,9	20,0	31	48
»	11,6	6,4	20,9	29,7	19	28
»	14,5	8,0	20,3	31,5	30	43
»	19,0	10,4	28,8	40,8	33	44
W	0,22	0,44	11,7	15,4	47	65
»	0,23	0,45	7,3	11,2	26	56
»	1,3	2,6	9,3	13,4	50	56
V	5,3	3,1	19,4	24,2	40	60
»	5,5	3,2	15,1	24,5	44	73
Zn	0,55	0,40	8,4	16,2	47	46
Mn + Nb	2,9+0,4	3,1+0,4	22,4	27,3	12	16
Ti + Al	8,2+2,6	4,6+0,8	22,4	32,8	23	34
Ti + Mo	7,1+1,8	3,9+1,9	26,3	36,8	30	57
Ti + Ni	7,3+1,2	4,0+0,2	23,8	34,3	18	24

* Все сплавы были получены в индукционной печи. Содержание углерода в них примерно 0,3%.

довольно низкую твердость. Однако при температуре выше 700° их твердость значительно выше твердости упомянутых ранее сплавов циркония с титаном и молибденом.

Металлографические исследования показали, что в структуре всех упомянутых сплавов имеются крупные карбидные зерна. Только сплавы с вольфрамом содержат мелкозернистые карбиды. В табл. 30 приведены механические свойства этих сплавов.

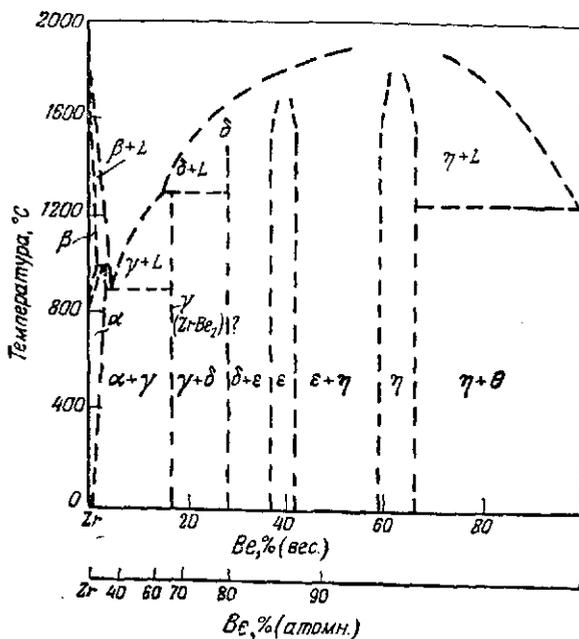


Рис. 132. Диаграмма состояния цирконий—бериллий (Хауснер и Калиш)

Хауснер и Калиш [44] исследовали систему цирконий — бериллий, используя порошковые металлы. Порошки бериллия и циркония одинаковой зернистости смешивали в нужных пропорциях в атмосфере аргона. Образцы прессовали на воздухе под давлением $6,3 \text{ т/см}^2$, а спекали в вакууме при 950 , 1000 и 1100° в течение 2 час. и при 1350° в течение 4 час. На основании металлографического и рентгенографического исследований удалось построить предварительную диаграмму состояния цирконий — бериллий (рис. 132).

Предполагают, что в сплавах с большим содержанием бериллия цирконий поглощает газы, действуя как геттер, поэтому такие сплавы обладают хорошей деформируемостью.

Домагала, Мак-Ферсон и Хансен [45] исследовали диаграмму состояния цирконий—вольфрам и цирконий—молибден до содержания 50% (атомн.) вольфрама или молибдена. Образцы, полученные плавлением, исследовали металлографически, рентгенографически и методом термического анализа.

На литых образцах были исследованы также диаграммы состояния цирконий—медь [46] и цирконий—хром [47].

ТИТАН

Титан, по-видимому, является одним из наиболее важных тугоплавких металлов, используемых в технике. Достижения в области производства титана очень велики, сейчас титан получают в больших количествах.

Состояние производства титана описано в статье [48]. Производство титана в США в 1950 г. не достигало 100 т, в 1953 г. оно поднялось до 2000 т, в 1954 г. — до 5000 т; в 1956 г. планировалось производство 25000 т титана. Благодаря своему небольшому удельному весу ($4,5 \text{ г/см}^3$) титан является очень нужным материалом в современном авиастроении. Имеются сведения, что для изготовления одного современного самолета, летающего со скоростью 1900 км/час, требуется около 18 т титановой губки. Недавно в США запретили использование титана в виде губки, литых заготовок и полуфабрикатов во всех военных областях производства.

О развитии металлургии титана в последние годы сообщается в ряде работ [49—54, 36]. Титановые сплавы подробно описаны в работе Хансена и Кесслера [54в]. Кроль [55] рассматривает химию титана и его соединений; он считает, что в дальнейшем едва ли можно ожидать появления новых методов получения титана и, описывает [56] современное состояние металлургии титана. Опубликована также большая часть докладов конференции по титану, состоявшейся в 1948 г. в Нью-Йорке [57].

Полный список литературы по титану и его соединениям приводит Барксдейль [58]. Большое количество данных имеется также в справочнике по неорганической химии Гмелина [59].

В современном производстве титана методы порошковой металлургии не применяются, однако первой ступенью технологического процесса является получение порошка, который в дальнейшем плавят в индукционных и дуговых печах.

Согласно литературным данным технологический процесс производства металлического титана можно разделить на две стадии: получение металлического порошка и получение компактного металла. Порошок титана можно получить методом Кроля или методом Аркеля. По методу Кроля, тетрахлорид титана восстанавливают магнием в атмосфере гелия при $800\text{—}900^\circ$. В результате реакции образуется титан и хлорид магния; кrome

того, остается некоторое количество избыточного магния. Для удаления хлорида магния и избыточного магния полученный спек перерабатывают на станках в стружку, которую затем выщелачивают разбавленной соляной кислотой, промывают, размалывают в порошок, еще раз выщелачивают, вновь промывают и сушат [60]. Магний и хлорид магния можно также удалять при прокатывании в вакууме при 1000° , получая титановую губку. По данным Уорнера [61], восстановление титана при использовании специального оборудования можно проводить и не в атмосфере благородных газов.

При дальнейшем развитии метода Аркеля [62] в качестве исходных материалов стали использовать дешевые титановые сплавы («Алтам»), содержащие 70% титана, 11% алюминия, 11% нерастворимых окислов и некоторое количество железа, серы и кислорода. При обработке сплавов йодом, растворенным в серпистом углероде, получают йодид титана. На поверхности проволоки или ленты, нагретой до 1500° , йодид разлагается на титан и йод.

Этим методом можно получать отложения (осадки) очень мягкого титана высокой степени чистоты [63]. По другим данным [50], металл, полученный этим способом, достаточно хрупок и легко снимается с проволоки в виде гранул, которые затем размалывают в шаровой мельнице в мелкий порошок.

Прутки титана, полученные методом Аркеля, можно обрабатывать давлением. Порошок титана, полученный методом Кроля, используют либо для получения порошковых изделий, либо переплавляют в дуговых печах или в печах сопротивления.

При изготовлении металлокерамических изделий порошок титана прессуют под давлением 7 т/см^2 и спекают в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. при 1100° в течение более 16 час. Первое обжатие при обработке давлением достигает 25—50%. После промежуточного отжига в вакууме при 1000° в течение 6 час. дается обжатие в 80%.

Разработан также метод прокатки титана в оболочке. Спрессованный брикет или порошок титана помещают в железную трубу, концы которой после загрузки закрывают, и прокатывают при 900° . Более высокие температуры прокатки рекомендовать нельзя, так как будет сильно окисляться железо. Кислород, азот и водород делают титан хрупким и твердым, поэтому брикеты титана нужно как можно плотнее укладывать в железную оболочку. Перед заделкой концов оболочку необходимо наполнить инертными газами или откачать из нее воздух. Водород можно легко удалить из титана отжигом в вакууме при $700\text{—}800^{\circ}$; при этих температурах еще не происходит уплотнения титана.

Существенное преимущество описанного метода прокатки ти-

тана заключается в возможности получения больших заготовок. Для получения таких заготовок в оболочку закладывают значительное количество небольших брикетов.

Метод прокатки в оболочке можно применить и к другим металлам, в том числе хрому, танталу, вольфраму, молибдену, бериллию, кобальту, железу, никелю и меди. Этот метод можно с успехом использовать также и для прокатки грубозернистого материала.

По сравнению с описанными выше, метод плавления более экономичен.

Титан можно плавить в индукционных печах в инертной атмосфере или в вакууме [66, 67]. Правда, вопрос о тиглях является проблематичным. Наилучшие материалы для тиглей — окись тория и графит, однако эти материалы не всегда достаточно плотные.

Недавно был предложен новый способ плавки титана, позволяющий обойти проблему тиглей. По этому способу титан плавят в электрической дуге между вольфрамовым электродом и шихтой титана, помещенной в охлаждаемый водой медный кокиль или в графитовый тигель [68]. При сочетании метода Кроля с методом дуговой плавки удалось разработать способ непрерывного получения титана [69].

В настоящее время значительно больший интерес представляет литой титан, чем спеченный, поэтому исследованием механических свойств спеченного титана сейчас занимаются сравнительно мало.

Вильямс и Стюарт [70] исследовали явления усталости. Они построили кривые Велера для образцов различной формы, нагруженных до 21,1 и 14 кг/мм². Количество циклов составляло 10⁶—10⁷.

По данным Промизеля [71], прочность при растяжении спеченного и прокатанного титана равна 60 кг/мм², предел текучести 56 кг/мм². Приведена также диаграмма устойчивости при продольном изгибе. При нагрузке 28 кг/мм² наблюдаются отклонения от кривой Эйлера.

Предварительные эксперименты по определению усталости при изгибе показывают, что предел усталости при 10⁶ циклах достигает примерно 17,5 кг/мм².

Имеются данные о влиянии температуры на свойства титана [72], однако эти данные мало показательны. Максимальное растягивающее напряжение уменьшается от 65 кг/мм² при комнатной температуре до 19 кг/мм² при 500°; одновременно падает удлинение от 32,2 до 16,6%. Исследованный металл содержал 99,68% Ti. Титан образует твердые растворы замещения почти со всеми другими применяемыми металлами, о чем свидетельствует его положение в периодической системе. Атомы углерода и

Таблица 31

Механические свойства спеченного титана и его сплавов [74]

Содержание второго компонента, % (вс.)		Характер обработки*	Твердость		σ_b кг/мм ²	δ^{**} , %	Удельное электро-сопротивление мком·см
по шихте	по данным анализа		R _A	R _C			
Нелегированный титан***							
100	—	гк 77%	62,5	24	70,3	7,8	60
100	—	гк 77%, отж 850	62	23	63,7	9,5	60
100	—	гк 77%, хв 52%	61	21	102,9	0	62
Сплавы Ti-Be							
0,5	—	гк 77%	65	29	80,6	7,8	64
0,5	—	хк 73%	67	33	98,7	3,0 (1)	—
0,5	—	хк 90%	66	31	99,6	2,4	—
0,5	—	гк 77%, отж 1000	61,5	22	75,4	7,8	67
0,5	—	хк 73%, отж 1000	61,5	22	70,3	9,5	65
0,5	—	хк 90%, отж 1000	56	—	60,2	6,2	67
1,0	0,37	хк 70%	64	27	80,5	3,2 (1)	—
1,0	0,37	хк 71%	67	33	87,3	3 (1)	—
1,0	0,37	хк 70%, отж 1000	59	—	65,1	25 (1)	—
1,0	0,37	хк 71%, отж 1000	61	21	72,1	12,5 (1)	66
1,0	1,07	гк 77%	61	21	67,2	4,5	62
1,0	1,07	отж 1000, оал в воде	69	37	105,7	3 (1)	75
1,0	1,07	отж 1000	57	—	57,8	3 (1)	67
1,0	1,07	отж 850, оал в воде	61	21	71,1	6,2 (1)	68
1,0	1,07	отж 850	53	—	48	6,2 (1)	61
Сплавы Ti-B							
0,1	—	хк 76,5%	66	31	91	3	—
0,1	—	хк 76,5%, отж 1000	60	19	69,8	9,4	58
0,5	—	хк 72%	67	33	97,3	3	—
0,5	—	хк 72%, отж 1000	63	25	80,1	6,5	58
Сплавы Ti-Al							
1,0	0,33	гк 77%	65	29	74,6	6,2	78
1,0	0,33	гк 77%, отж 850	63	25	64	12,5	—
1,0	0,33	гк 77%, хв 65%	65	29	111,3	3	77
3,0	2,64	гк 77%	66	31	82,6	6,2	130
3,0	2,64	гк 77%, отж 850	66	31	76,3	7,8	—
3,0	2,64	гк 77%, хв 65%	67	33	108,5	3 (1)	125
Сплавы Ti-In							
3,0	0,98	гк 76%	63	25	77	4,7 (1)	85
3,0	0,98	гк 76%, отж 1000	63	25	74,8	12,5	—
3,0	0,98	хк 73%	67	33	92,8	0	99
3,0	0,98	хк 73%, отж 1000	60,5	20	70,0	7,8	—

Продолжение табл. 31

Содержание второго компонента, % (вес)		Характер обработки*	Твердость		σ_B кг/мм ²	δ^{**} , %	Удельное электро-сопротивление мком·см
по шихте	по данным анализа		R_A	R_C			

Сплавы Ti-C (литые)

—	1,28	гк 77%, хв 19%	63	25	95,9	4,6	61
—	1,28	гк, хв, отж 700	—	—	80,2	8,3	—
—	1,18	гк 88%	—	—	73,2	12,5	—
—	1,18	гк 88%, отж 700	—	—	67,7	19	—

Сплавы Ti-Si

0,5	—	хк 80%	67	33	88,2	1,5	74
0,5	—	хк 80%, отж 1000	62	23	80,7	9,4	61
1,0	1,06	хк 80%	71	41	112,6	1,5	102
1,0	1,06	хк 80%, отж 1000	64	27	79,6	4,3	88

Сплавы Ti-Zr

10	—	гк 77%	68	35	91,7	3	76
20	—	гк 77%	69	37	72,8	3	80
30	—	гк 77%	69	37	52,2	1,5	94
40	—	гк 77%	73	45	34,3	0	115

Сплавы Ti-V

0,5	—	хк 77%	66	31	91,4	3	—
0,5	—	хк 77%, отж 1000	61	21	69,1	12,5	73
5	4,06	хк 82%	68	35	107,1	0	87

Сплавы Ti-Mo

10	10,21	гк 77%	66	31	—	—	—
10	16,21	гк 77%, отж 850	62	23	77	0	80
20	12,52	гк 77%	68	35	—	—	—
20	12,52	гк 77%, отж 850	66	31	94,5	3,9	98

Продолжение табл. 31

Содержание второго компонента, % (вс.)		Характер обработки*	Твердость		σ_b кг/мм ²	δ^*	Удельное электро-сопротивление мком·см
по шихте	по данным анализа		R_A	R_C			
С п л а в ы Тi-Mn							
—	3,53	хк 70,7%	70	39	—	—	—
—	3,53	хк 70,7%; отж 1000	68	35	102,9	3 (1)	88
—	4,30	гк 77%	69	37	—	—	—
—	4,30	гк 77%, отж 1000	66	31	96,6	9,4	93
—	5,62	гк 77%	69	37	114,8	4,5	116
—	6,02	гк 77%	69	37	—	—	—
—	6,02	гк 77%, отж 1000	68	35	70,7	0	105
—	7,22	гк 77%	69	37	—	—	—
—	7,22	гк 77%, отж 1000	69	37	115,2	0	118
—	13,00	гк 77%	72	43	—	—	—
—	13,00	гк 77%, отж 1000	64	27	98,7	6	—

* Условные обозначения: гк — горячекатаный, хк — холоднокатаный, отж — отожженный, хв — холодная высадка, го — горячая осадка.

** Расчетная длина образца 2 дюйма; отдельные испытания проводились на образцах длиной 1 дюйм (указано в скобках).

*** Титан содержал следующие примеси: 0,27% магния; 0,06% железа; 0,01% алюминия; 0,02 серы; 0,23% хлора; 0,09—0,11% водорода; 0,024—0,035% азота 0,058—0,072% кислорода.

водорода внедряются в решетку титана. При комнатной температуре титан имеет гексагональную кристаллическую решетку (α -фаза); при температуре около 885° эта решетка превращается в объемноцентрированную кубическую (β -фаза).

Различают элементы, расширяющие (молибден, вольфрам, тантал, ниобий, хром, железо, марганец, никель) и суживающие (кислород, азот) β -область. Цирконий и гафний образуют непрерывные твердые растворы с обеими фазами. Растворимость углерода в этих фазах очень мала, поэтому титан нельзя подвергать такой термической обработке, которая обычно применяется для обработки стали. Однако другие сплавы титана, особенно сплавы с хромом, молибденом, вольфрамом, можно термически обрабатывать. В этом смысле металлы VI группы периодической системы более эффективны, чем металлы IV и V групп; внутри же каждой группы эффективнее более легкие металлы.

Изменение кристаллической решетки может быть использовано для регулирования величины зерна при помощи термической обработки так же, как и в случае нормализации стали.

Сплавы титана с другими элементами можно получать методами порошковой металлургии с последующей прокаткой в

оболочке и методами плавления и литья. Исследование свойств сплавов титана, полученных методами порошковой металлургии, приведено в работе [74]. Полученные данные приведены в табл. 31.

Лонг [75] исследовал структуру сплавов титана с никелем, полученных методами порошковой металлургии, и построил диаграмму состояния этой системы.

Получение и свойства сплавов на основе титана описаны в работе [76]. Об экспериментах по получению сплавов, богатых титаном, сообщает также в работе [77]. Имеются работы по системам титан — марганец [78], титан — вольфрам и титан — тантал [79], титан — никель [80], титан — углерод [81], титан — хром — алюминий [82, 83], титан — алюминий [84]. В трех больших работах описываются двойные [85], тройные [86] и четверные [87] сплавы титана.

ГАФНИЙ

В производстве чистого циркония гафний получают в виде побочного продукта, отделяя его от циркония. В цирконовых рудах всегда содержится от 0,2 до 15% гафния (от общего содержания циркония в руде). Стоимость гафния в настоящее время очень высока, поэтому он не находит широкого применения. Методы получения гафния аналогичны методам получения циркония [1, 88, 89].

Для получения гафния применяют метод Кроля и йодидный метод. Гафний, полученный йодидным методом, содержит менее 0,1% циркония. Твердость гафния $78 R_B$. Деформация в холодном состоянии (степень деформации 60%) увеличивает твердость до $112 R_B$. Предложено использовать гафний в электронных трубках. Кроме того, имеются сообщения о том, что гафний используют в производстве атомной энергии. Как сообщает Эверхарт [88], ранее уже изучили возможность получения сплавов гафния с медью, серебром и никелем методами порошковой металлургии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benesovsky, F.— Stahl und Eisen, 1954, Bd 74, S. 210—15.
2. Kieffer, R., Benesovsky, F.— Elektrotechnik und Maschinenbau, 1948, Bd 65, S. 17—24.
3. Challansonnet, J.— Métaux et Corrosion, 1949, v. 25, p. 163—76.
4. Nachtigall, E. In: Einführung in die Pulvermetallurgie. Auseninst. der T. H. Graz, 1949, S. 121—31.
5. Smithells, C. J. Tungsten. A treatise on its metallurgy, properties and applications, London, 1952.
6. Blumenfeldt, H.— Metall, 1951, Bd 5, S. 509—11.
7. Funk, H., Müller, Chr., Tornym, J.— Wiss. Z. der Martin-Luther- Univ., Halle-Wittenberg, 1952—1953, Bd 2, S. 411—22.
8. Nachtigall, E.— Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, p. 26—31.
9. Nachtigall, E.— Z. Metallkunde, 1952, Bd 43, S. 23—26.

10. Kieffer, R., Benesovsky, F.—Flektrotechnik und Maschinenbau, 1948, Bd 65, S. 140—46.
11. Nachtigall, E. In: Einführung in die Pulvermetallurgie. Herausgeber K. Wanke. S. 132—39.
12. Parke, R. M.—Metal Progr., 1951, v. 60, p. 81—96.
13. Bruckart, W. L., Whalen, S. J., Jaffee, R. I., Gonser, B. W.—Metal Progr., 1951, v. 60, p. 83.
14. Beidler, E. A., Powell, C. F., Campbell, I. E., Yntema, L. F.—J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 21—25.
15. Parke, R. M.—Metal Progr., 1951, v. 60, p. 84.
16. Lewin, G.—Powder Metallurgy Bull., 1952, v. 6, p. 43—45.
17. Wachtell, R. L.—Powder Metallurgy, 1952, v. 6, p. 99—104.
18. Bechtold, J. H., Scott, H.—J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 495—504.
19. Bechtold, J. H., Scott, H.—Iron Age, 1951, v. 163, p. 92—95.
20. Long, R. A., Dike, K. C., Bear, H. R.—Metal Progr., 1951, v. 60, № 3, p. 81—88.
- 20a. Maddin, R., Pond, R.—Metal Progr., 1951, v. 60, p. 76—78.
21. Hollomon, Jaffee, Ferrous Metallurgical Design.
22. Fischer, R. B., Jackson, J. H.—Trans. AIME, 1950, v. 188; J. Metals, 1950, v. 2, p. 1149—53.
23. Byron, E. S., Baker, R. F.—J. Electrochem. Soc., 1952, v. 99, p. 194—96.
24. Chelius, J.—Mater. and Methods, 1950, v. 32, № 1, p. 45—48.
25. Kroll, W. J., Hergert, W. F., Yerkes, L. A.—J. Electrochem. Soc., 1950, v. 97, p. 258—64.
- 25a. Gilbert, H. L., Johanson, H. A., Nelson, R. G.—J. Metals, 1953, v. 5, p. 63—65.
26. Brenner (nach Kroll, Hergert und Yerkes [25]).
27. Nachtigall, E. In: Einführung in die Pulvermetallurgie, Herausgeber K. Wanke. S. 139—43.
- 27a. Miller, G. L.—Murex Rev. 1949, v. 1, № 5, p. 1—10 (Sonderdruck).
28. Myers, R. H.—Metallurgia (Manchester), 1948, v. 38, p. 307—10.
29. Myers, R. H.—Metallurgia (Manchester), 1948, v. 39, p. 7—10.
30. Isaza, J. P., Shaler, A. J., Wulff, J.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, p. 86.
31. Myers, R. H.—Metallurgia (Manchester), 1950, v. 42, p. 3—9.
32. Goetzel, C. G. Treatise on powder metallurgy, v. II, p. 56—57.
33. Jantsch, G., Zemek, F.—Angew. Chemie, 1952, Bd 64, S. 484.
34. Gregory, E. D., Liliendahl, W. C.—J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 395—99.
35. Espe, W.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, p. 17—18.
36. Schlüter, W.—Stahl und Eisen, 1952, Bd 72, S. 368—73.
- 36a. Miller, G. L.—Murex Rev., 1951, v. 1, № 8, p. 3—14 (Sonderdruck).
37. Kroll, W. J., Stephens, W. W., Holmes, H. P.—Trans. AIME, 1950, v. 188; J. Metals, 1950, v. 2, p. 1445—53.
38. Miller, G. L.—Metallurgia (Manchester), 1951, v. 43, p. 209—14; 220.
39. Litton, F. B.—Metal Progr., 1951, v. 60, № 6, p. 83—86.
40. Hausner, H. H., Kalish, H. S., Angier, R. P.—J. Metals (Trans. AIME), 1951, v. 3, p. 625—33.
41. Hausner, H. H.—Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, p. 41—43.
42. Kalish, H. S.—Mater. and Methods, 1953, v. 37, № 2, p. 101—03.
43. Schwoppe, A. D., Chubb, W.—J. Metals, 1952, v. 4, p. 1138—40.

44. Hausner, H. H., Kalish, H. S.—Trans. AIME, 1950, v. 188; J. Metals 1950, v. 2, p. 59—66, 1369—71.
45. Domagala, R. F., Mc. Pherson, D. J., Hansen, M.—J. Metals, 1953, v. 5, p. 73—79.
46. Lundin, C. E., Mc. Pherson, D. J., Hansen, M.—J. Metals, 1953, v. 5, p. 273—78.
47. Domagala, R. F., Mc. Pherson, D. J., Hansen, M.—J. Metals, 1953, v. 5, p. 279—83.
48. Anonym—Metall, 1954, Bd 8, S. 68.
49. Franke, E.—Werkstoffe und Korrosion, 1950, Bd 1, S. 136—43.
50. Nicolaus, H. O.—Z. VDI, 1950, Bd 92, S. 153—60.
51. Nicolaus, H. O.—Metall, 1962, Bd 6, S. 1—5.
52. Nicolaus, H. O.—Werkstoffe und Korrosion, 1951, Bd 2, S. 321—34, 416—24.
53. Kubaschewski, O.—Z. Metallkunde, 1949, Bd 40, S. 460—62.
- 53a. Schmidt, L.—Stahl und Eisen, 1952, Bd 72, S. 368—73.
54. Kroll, W. J.—Z. Metallkunde, 1954, Bd 45, S. 67—75.
- 54a. Zeerleder, A.—Metall, 1954, Bd 8, S. 347—51.
- 54b. Zeerleder, A., Koller, A., Koelliker, E.—Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, Bd 20, S. 273—90.
- 54в. Hansen, M., Keßler, H. D.—Metall, 1954, Bd 8, S. 352—58.
55. Kroll, W. J.—Metal Ind., 1952, v. 80, p. 343—45, 383—86, 388.
56. Kroll, W. J.—Tagung der Dtsch. Ges. für Metallkunde, Nürnberg, Sept. 1953. (2 Vorträge).
57. Metal Progr., 1949, v. 55, p. 185—200, 252, 254, 345—68, 398, 400, 402, 404.
58. Barksdale, J. Titanium. Its occurrence, chemistry and technology. New York, The Ronald Press Co., 1949.
59. Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl., System № 41 Titan. Weinheim—Bergstraße, 1951.
60. Wartman, F. S.—Metal Progr., 1949, v. 55, p. 188—90.
61. Worner, H. W.—Metallurgia (Manchester), 1949, v. 40, p. 69—76.
62. Blumenthal, W. B., Smith, H.—Industr. and Engng Chem., 1950, v. 42, p. 249—51.
63. Gonser, B. W.—Metal Progr., 1949, v. 55, p. 193—94.
64. Long, J. R.—Metal Progr., 1949, v. 55, p. 191—92.
65. Long, J. R., Hayes, E. T.—Bureau of Mines, Rept. Invest. 4464, 1949; nach Schwarzkopf, P.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, p. 78.
66. Gutton, J. B., Mc. Kinley, T. D.—Metal Progr., 1949, v. 55, p. 195.
67. Brace, P. H.—Metal Progr., 1949, v. 55, p. 196—97.
68. Simmons, O. W., Greenidge, C. T., Eastwood, L. W.—Metal Progr., 1949, v. 55, p. 197—200.
69. Maddex, P. J., Eastwood, L. W.—J. Metals, 1950, v. 2, p. 634—40.
70. Williams, W. L., Stewart, W. C.—Metal Progr., 1949, v. 55, p. 351—53.
71. Promisel, N. E.—Metal Progr., 1949, v. 55, p. 354—55.
72. Bickerdicke, R. L., Sutcliffe, D. A.—Metallurgia (Manchester), 1949, v. 39, p. 303—04.
73. Gonser, B. W.—Industr. and Engng Chem., 1950, v. 42, p. 22—26.
74. Larsen, E. I., Swazy, E. F., Busch, L. S., Freyer, R. H.—Metal Progr., 1949, v. 55, p. 359—61.
75. Long, J. R.—Metal Progr., 1949, v. 55, p. 364—65.
76. Brace, P. H., Hurford, W. J., Gray, T. H.—Industr. and Engng Chem., 1950, v. 42, p. 227—36.
77. Larsen, E. I., Swazy, E. F., Busch, L. S., Freyer, R. H.—Industr. and Engng Chem., 1950, v. 42, p. 237—42.

78. Maykuth, D. J., Ogden, H. R., Jaffee, R. I.—*J. Metals*, 1953, v. 5, p. 225—30.
79. Maykuth, D. J., Ogden, H. R., Jaffee, R. I.—*J. Metals*, 1953, v. 5, p. 231—37.
80. Margolin, H., Ence, E., Nielsen, J. P.—*Metals*, 1953, v. 5, p. 243—47.
81. Cadoff, I., Nielsen, J. P.—*J. Metals*, 1953, v. 5, p. 248—52.
82. Taylor, J. L., Duwez, P.—*J. Metals*, 1953, v. 5, p. 253—56.
83. Busch, L. S.—*J. Metals*, 1953, v. 5, p. 146—49.
84. Ogden, H. R., Maykuth, D. J., Finlay, W. L., Jaffee, J. R.—*J. Metals*, 1953, v. 5, p. 267—72.
85. Craihead, C. M., Simmons, O. W., Eastwood, L. W.—*Trans. AIME*, 1950, v. 188; *J. Metals*, 1950, v. 2, p. 485—513.
86. *Trans. AIME*, 1950, v. 188; *J. Metals*, 1950, v. 2, p. 514—38.
87. *Trans. AIME*, 1950, v. 188; *J. Metals*, 1950, v. 2, p. 539—52.
88. Everhart, J. L.—*Mater. and Methods*, 1952, v. 36, № 5, p. 95—97; *Metal*, 1953, Bd 7, S. 445.
89. Litton, F. B.—*J. Electrochem. Soc.*, 1951, v. 98, p. 488.

КАРБИДЫ МЕТАЛЛОВ И СПЕЧЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ

Э. БАУМГАРТЛЬ

Производство спеченных твердых сплавов на основе карбидов металлов относится к классической области порошковой металлургии. В начале в этих сплавах использовался почти исключительно карбид вольфрама, однако по мере развития производства твердых сплавов стали использовать и карбиды других металлов, в том числе карбиды титана, молибдена и ванадия. Подробное описание получения тугоплавких соединений и твердых сплавов дано в книге Киффера и Шварцкопфа «Твердые сплавы».

КАРБИДЫ МЕТАЛЛОВ

Структура и связи в тугоплавких соединениях

Для систематической разработки твердых сплавов необходимо исследовать основные составляющие этих сплавов и прежде всего — тугоплавкие соединения. Физические свойства этих соединений в значительной степени зависят от их структуры. Например, сопротивление износу различно для различных кристаллографических направлений.

Новотный [1] считает, что по структуре все наиболее тугоплавкие соединения можно разбить на следующие группы:

- 1) тугоплавкие соединения со структурой алмаза (например, SiC);
- 2) тугоплавкие соединения со структурой NaCl , с формулой MeX ;
- 3) тугоплавкие соединения с гексагональной решеткой;
- 4) тугоплавкие соединения со сложной структурой, имеющие формулу Me_2X .

Наиболее часто встречается структура второй группы, эта группа очень близка к третьей. Карбиды второй группы образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов; значительная растворимость наблюдается и при взаимодействии карбидов второй и третьей групп. Необходимо заметить, что растворимость карбидов третьей группы в карбидах второй группы зна-

чительно больше растворимости карбидов второй группы в карбидах третьей группы. Структуры четвертой группы имеют большую склонность к образованию дефектных кристаллических решеток.

Большое различие в объемах атомов металла и неметалла почти во всех случаях приводит к образованию структур внедрения. Сравнительно простые структуры внедрения имеют тугоплавкие соединения второй и третьей групп.

Исследования, проведенные Хеггом [2, 3], показали, что карбиды имеют простую структуру только в том случае, если отношение атомного радиуса неметалла к атомному радиусу металла (σ_r) меньше или равно 0,59. В этом случае атомы металла образуют кубическую или компактную гексагональную решетку, а атомы неметалла располагаются в междуузлиях решетки.

При образовании фаз внедрения должно соблюдаться еще одно условие: контакт атомов металла и неметалла.

Известны различные структуры фаз внедрения. Шварцкопф [4] указывает, что при значениях V_r в интервале от 0,41 до 0,59 образуется структура NaCl. В этом случае металлические атомы образуют кубическую гранцентрированную решетку, а атомы неметалла занимают октаэдрические промежутки. При тех же значениях могут образовываться фазы внедрения V_r -структурой. В данном случае металлические атомы образуют компактную гексагональную решетку, атомы неметалла в этой решетке также занимают октаэдрические промежутки. При значениях V_r от 0,23 до 0,41 образуются структуры, в которых атомы неметалла занимают тетрагональные промежутки. Значения V_r нельзя рассчитывать, используя известные значения атомных радиусов, так как атомные расстояния зависят от сил связи в решетке, как это следует из данных табл. 32.

Силы связи оказывают значительно большее влияние на свойства тугоплавких соединений, чем вид структуры. Теория Хегга не учитывает этого обстоятельства, поэтому для современного состояния развития твердых сплавов она имеет лишь ограниченное значение. Новотный [1] и Бернал [6] считают, что в фазах внедрения действует гомеополлярная связь. Уманский [7], основываясь на исследованиях Уббелоуде [8], предположил, что в фазах внедрения атомы неметалла находятся в металлическом состоянии, и что поэтому в этих соединениях имеет место металлическая связь. Это предположение хорошо объясняет также электропроводность карбидов.

По мнению Новотного и Витовек [8 а], в монокарбидах частично проявляется также гетерополярная связь, причем атомы углерода оказываются заряженными отрицательно.

Таблица 32

Связь между структурой фаз внедрения и атомными радиусами металла и неметалла (Шварцкопф)

Металл	Атомный радиус \AA	Отношение атомных радиусов неметалл / металл	Структура решетки фазы внедрения
Никель	1,24	0,62	Сложная
Кобальт	1,25	0,61	
Железо	1,26	0,61	
Марганец	1,26	0,61	
Хром	1,27	0,61	
Ванадий	1,34	0,57	
Молибден	1,39	0,55	Тип NaCl
Вольфрам	1,39	0,55	Гексагональная компактная
Ниобий	1,46	0,53	То же
Титан	1,47	0,52	Тип NaCl
Тантал	1,48	0,52	» »
Цирконий	1,60	0,43	» »

Получение и свойства карбидов

Получение карбидов

Способы получения карбидов почти не изменились. До настоящего времени основную массу карбидов получают из порошков металлов или окислов карбюрризацией с использованием сажи или древесного угля. Известны лишь отдельные случаи отступления от классических методов получения карбидов; к ним относится метод получения карбида кремния [9]. Карбидизацию кремния можно проводить только в жидком состоянии, поэтому температура плавления кремния должна быть легко осуществима практически. Температуру плавления можно понизить путем легирования кремния.

К методам получения карбидов предъявляют ряд требований. Хюттиг [10] на примере карбида титана сформулировал эти требования следующим образом:

- 1) химический состав должен соответствовать формуле карбида;
- 2) карбид не должен содержать свободного углерода.
- 3) карбид должен состоять из частиц определенных размеров.

Карбиды также не должны содержать кислорода. Это особенно важно в том случае, когда карбидообразующий металл имеет большое сродство к кислороду и углерод для карбидизации да-

ется в некотором избытке. Кубс и Кошуба [11] подтвердили это на примере W_2C .

На процесс получения карбидов большое влияние оказывает атмосфера карбидизации [10]. Газовая среда может принимать активное участие в процессе карбидизации или в подготовительной его стадии, а также служить катализатором.

В процессе карбидизации газовая атмосфера может играть двойную роль: а) газы могут ускорять процесс карбидизации, это сопровождается разложением углеродсодержащих газов и выделением сажи на частицах материала; б) газовая атмосфера может создать условия, в которых сажа окажется термодинамически неустойчивой. Это приведет к обезуглероживанию. Эксперименты по определению наиболее подходящего состава газовой атмосферы показали, что смесь, состоящая из 97% (объемн.) водорода и 3% (объемн.) пропана при 800° является нейтральной [12]. Для более высоких температур допустимое содержание пропана уменьшается, при 1000° в атмосфере должно содержаться только 0,5% пропана.

Добавки небольших количеств газообразных соединений водорода с галогенами несколько увеличивают допустимое содержание углерода в атмосфере. Добавка в атмосферу газообразного HCl повышает содержание связанного углерода в карбидах (табл. 33).

Таблица 33

Влияние атмосферы на насыщение монокарбида вольфрама при науглероживании вольфрама (Хюттиг, Фаттингер и Коула)

Состав атмосферы	Содержание углерода, %				Степень насыщения %	Потери веса %
	общего	свободного	связанного	теоретически рассчитанного		
Водород + 0,5% пропана	6,03	0,85	5,18	6,13	81,0	0,15
Вакуум	6,03	3,20	2,83	6,13	46,7	0,80
Водород + хлороводород (6:1,3) + 5% пропана	6,10	0,75	5,35	6,13	87,6	1,20

К чистому газообразному HCl , который добавляется к водороду, можно добавить лишь небольшое количество углеводородов (менее 0,5%), не вызывая при этом выделения свободного углерода. Получение карбидов в вакууме затрудняется небольшими скоростями реакций, хотя в вакууме можно получать очень

чистые карбиды. Меерсон и Крейн [13] исследовали влияние давления и температуры на процессы образования карбида титана. Для исключения влияния атмосферы на процесс образования карбидов Скаупи [14] предложил проводить карбидизацию в парах ртути.

Более экономичен метод получения карбидов не из металлических порошков, а из порошкообразных окислов, так как скорость реакции определяется скоростью диффузии углерода в исходный материал [12]. Присадка HCl ускоряет процессы карбидизации /см. табл. 34 и 35/.

Таблица 34

Влияние атмосферы на насыщение монокарбида вольфрама при науглероживании ангидрида вольфрама

Состав атмосферы	Содержание углерода, %				Степень насыщения %
	общего	свободного	связанного	теоретически рассчитанного	
Водород + 0,5% пропана	6,00	1,85	4,15	6,13	69,2
Вакуум	5,80	2,30	3,50	6,13	60,4
Водород + хлороводород (6:1,3) + 0,5% пропана	6,3	0,66	5,64	6,13	92,0

Таблица 35

Влияние атмосферы на насыщение карбида молибдена при науглероживании трехоксида молибдена

Состав атмосферы	Содержание углерода				Степень насыщения %
	общего	свободного	связанного	теоретически рассчитанного	
Водород + 0,5% пропана	5,80	0,73	5,07	5,89	87,5
Вакуум	5,60	1,20	4,40	5,89	78,5
Водород + хлороводород (6:1,3) + 0,5% пропана	6,20	0,46	5,74	5,89	97,5

Применение атмосферы HCl для процессов карбидизации обеспечивает получение особенно чистых карбидов, но не для всех металлов. Вольфрам и молибден, например, не реагируют с HCl даже при большом его содержании в атмосфере. В то же время титан при низких температурах образует $TiCl_3$. Содержание хлора в этом соединении зависит от количества HCl в атмосфере. Только при температурах, превышающих 1600° , титан ус-

тойчив к HCl. Хлорид $TiCl_x$ диссоциирует и, реагируя с углеродом, образует карбид титана, поэтому охлаждение следует проводить в атмосфере, не содержащей HCl.

В зависимости от взаимодействия с HCl все карбиды можно разбить на две группы:

1) карбиды легковосстановимых металлов (например, карбиды вольфрама и молибдена); в данном случае присутствие в атмосфере HCl выгодно при всех температурах;

2) карбиды металлов, не восстанавливаемых в водороде, например карбиды титана, хрома и циркония; в данном случае присутствие в атмосфере HCl допустимо только при высоких температурах, охлаждение карбидов следует проводить в атмосфере, не содержащей HCl.

Большим преимуществом карбидов, полученных в атмосфере, содержащей HCl, является высокая их спекаемость.

Растворимость карбидов

Как указывалось выше, растворимость карбидов друг в друге довольно различна. Монокарбиды переходных металлов IV и V групп периодической системы обычно имеют структуру типа NaCl, поэтому при растворении друг в друге эти карбиды образуют твердые растворы замещения. Очевидно, при образовании таких растворов происходит замещение только атомов металла. При замещении атомов одного металла атомами другого изменяется период кристаллической решетки карбида, однако это изменение периода решетки не должно превышать определенной величины. Эмпирически установлено, что для полной взаимной растворимости различие атомных диаметров не должно превышать 13%, а для частичной растворимости — 16% (диаметр атомов определяется кратчайшим расстоянием между атомами). Соответствующие данные по Норрону и Маури даны в табл. 36.

Таблица 36

Атомные диаметры и расстояния, Å

Металлы	Атомный диаметр в решетке металла (скорректированное на координационное число 12)	Атомный диаметр в карбиде металла	Расстояние между атомами металла в карбиде
Ванадий	2,69	2,66	2,95
Титан	2,93	2,82	3,06
Тантал	2,94	2,95	3,15
Ниобий	2,94	2,96	3,16
Цирконий	3,19	3,18	3,31

При рассмотрении различных сочетаний карбидов VC, TiC, NbC, TaC и ZrC видно, что за исключением сочетания VC — ZrC различие диаметров атомов не превышает 13% и, действительно,

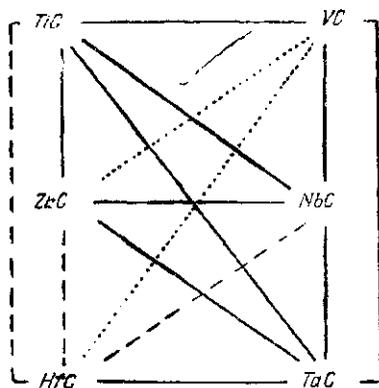


Рис. 133. Растворимость карбидов в псевдобинарных системах. Сплошные линии — полная растворимость; штрих-линии — частичная растворимость; пунктир — система не исследована (Новотный)

псевдобинарные диаграммы состояния систем TiC — ZrC, TiC — VC, TiC — NbC, TiC — TaC, ZrC — NbC, ZrC — TaC, VC — NbC и VC — TaC дают непрерывный ряд твердых растворов. Наглядное пояснение этому взаимодействию дает рис. 133 [1]. Различия диаметров металлических атомов системы ZrC — VC равно

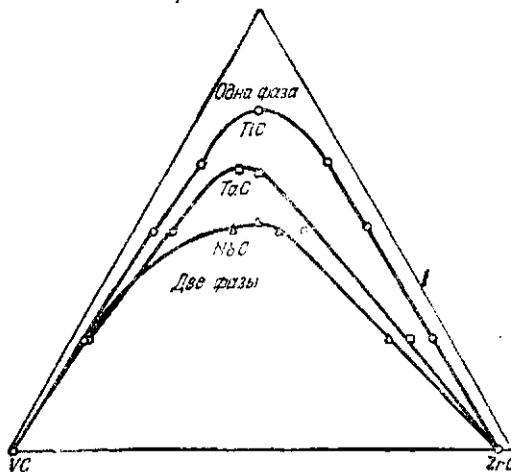


Рис. 134. Растворимость карбидов в псевдотройных системах при 2000° (Нортон и Маури)

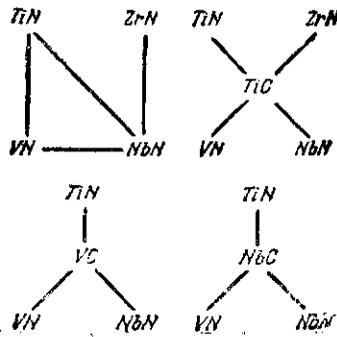


Рис. 135. Растворимость между изоморфными карбидами и нитридами (Новотный)

15%. В соответствии с этим псевдобинарная система $ZrC-VC$ имеет сильно ограниченные области взаимной растворимости. При 2100° в карбиде циркония растворяется только 5% карбида ванадия, а в последнем лишь 1% карбида циркония. Аналогичные результаты были получены Новотным и Киффером [16].

Карбиды переходных металлов IV и VI групп периодической системы также в известной степени взаимнорастворимы. Например, в карбиде титана растворяется до 70% WC [17] или даже выше [18]. Растворимость же карбида титана в WC не превышает 2%.

Для исследования этой псевдобинарной диаграммы Сидху [19] использовал медленные нейтроны. Образование твердых растворов влияет на рассеивание нейтронов при их прохождении через твердые вещества. Однако и этим методом была обнаружена очень небольшая растворимость карбида титана в WC .

Взаимную растворимость в псевдотройных системах наглядно поясняет рис. 134 [15]. Необходимо подчеркнуть, что карбиды переходных металлов IV и V групп периодической системы могут образовывать твердые растворы с нитридами и окислами тех же металлов, образующими кубические решетки [20]. Рис. 135 иллюстрирует взаимную растворимость при образовании твердых растворов этих соединений [1].

Свойства карбидов

Свойства большинства карбидов подробно описаны уже давно; новых работ в этой области мало. Известно, что некоторые карбиды, например TiC , VC и Mo_2C , образуют кристаллиты округлой формы, которые не наблюдаются в случае карбидов WC и TaC . Округлая форма кристаллитов наблюдается также и у твердых растворов карбидов $WC-Mo_2C$. Можно предположить, что образование таких кристаллитов объясняется значительно большим поверхностным натяжением в твердых растворах, чем внутрикристаллические силы [21]. Это предположение подтверждается также тем, что округлая форма кристаллитов наблюдается прежде всего у карбидов, которые очень трудно получить в чистом виде (например, TiC и Mo_2C).

СПЕЧЕННЫЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ

Усовершенствование твердых сплавов значительно расширило область их применения. В работах [22] и [23] дано полное описание способов получения, свойств и областей применения спеченных твердых сплавов. В работе [24] описано развитие сплавов в Германии, в частности универсальный сплав «АТ» и твердые сплавы марок ТТ1 и ТТ3, содержащие карбид тантала. От обычных твердых сплавов сплавы ТТ1 и ТТ3 отличаются значительно большей горячей твердостью.

Развивая далее производство твердых сплавов, требуется создать новые твердые сплавы на основе сложных карбидов $TaC - TiC - WC$ с высоким содержанием кобальта; по свойствам эти сплавы должны занимать промежуточное положение между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами. Кроме того, нужно создать жаростойкие сплавы для газовых турбин; наряду с высоким сопротивлением износу и высокой длительной прочностью, эти сплавы должны обладать хорошей термостойкостью (стойкостью против теплосмен); получить сплавы для прокатных валков с малой пористостью и высококачественной поверхностью и разработать способы нанесения твердосплавных покрытий на детали, которые трудно получать методами порошковой металлургии.

Как указывает Мерц [25], несмотря на проведенную уже стандартизацию твердых сплавов, разработка новых сплавов ничуть не приостановлена; наоборот, проводятся работы по созданию новых сплавов с очень высокими свойствами.

Интересна работа Штейнике [26], сравнивающего марки твердых сплавов, выпускаемых в Советском Союзе и в Германии. Немецкие марки твердых сплавов обозначаются соответственно области их применения буквами G, S, F, H. За основу обозначения советских твердых сплавов взят химический состав сплавов, например ВК6, ВК8, или Т15К6. Советские и немецкие сплавы, содержащие карбид титана, по составу мало отличаются друг от друга. Сплавы не содержащие карбида титана, в некоторых случаях весьма различны (табл. 37). Следует отметить, что некоторые марки советских сплавов в качестве связующего металла содержат никель вместо кобальта. Такие твердые сплавы выпускались также в Германии во время второй мировой войны для специальных областей применения, когда хрупкость сплава не имела существенного значения.

В табл. 37 приведен состав универсального твердого сплава М5, недавно разработанного в Германии.

Производство твердых сплавов

Исходные материалы

Исходными материалами для получения твердых сплавов являются карбиды переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы и металлы железной группы — кобальт, никель и железо, используемые в качестве связки.

К тугоплавким соединениям, входящим в состав твердых сплавов, предъявляют следующие требования:

1) тугоплавкие соединения должны иметь металлический характер; это необходимо для образования сплава с металлической связующей, а также для того, чтобы эти сплавы можно было паять и сваривать;

Таблица 37

Свойства твердых сплавов советских и германских марок

Сплавы		Состав, %				Твердость R _A	Прочность при изгибе кг/мм ²
советские	германские	WC	TiC	Co	прочие		
T5K6	—	89	5	6	—	—	—
T5K7	—	88	5	7	—	89,5—90	115
T5K10	—	85	6	9	—	88,5	115
—	S3	88	5	7	—	90	150
—	S3	88	5	—	5,3 Fe; 1,7 Ni	—	—
—	S4	86	5	9	—	—	—
—	S4	86	5	—	6,75 Fe; 2,25 Ni	—	—
T14K8	—	78	14	8	—	89	115
T15K10	—	75	15	10	—	89	125—130
—	S2	77	15	8	—	90,5	135—140
—	S2	77	15	—	6 Fe; 2 Ni	—	—
T15K6	—	79	15	6	—	88—90	110—125
—	S1	77	17	6	—	91	125
—	S1	77	17	—	4,5 Fe; 1,5 Ni 1,5 Mo	—	—
T21K8	—	69	21	8	—	89	110
T24K6	—	70	24	6	—	—	—
T30K4	—	66	30	4	—	91—92,5	90—95
T30K6	—	64	30	6	—	—	—
—	F1	70	24	6	—	91,5	110
T60K6	—	34	60	6	—	—	—
—	F2	34	60	6	—	92,5	80
BK25	—	75	—	25	—	—	—
—	G3	75	—	25	—	—	—
—	G5	75	—	18,75	6,25 Ni	—	—
BK20	—	80	—	20	—	—	—
—	G4	80	—	20	—	—	—
—	G4	80	—	—	15 Fe 5 Ni	—	—
BK15	—	85	—	15	—	—	—
—	G3	85	—	15	—	88	135—145
—	G3	85	—	—	11,25 Fe; 3,75 Ni	—	—
BK11	—	88	—	10	≤2 Ni	86,5	140
—	G2	89	—	11	—	88,5	—
—	G2	88	—	—	9 Fe; 3 Ni	—	—
BK8	—	92	—	8	—	87—88	130—150
BK6	—	94	—	6	—	87,5—88	120—140
—	G1	94	—	6	—	—	—
—	G1	91	3	—	4,5 Fe; 1,5 Ni	—	—

Продолжение табл. 37

Сплавы		Состав, %				Твердость R_A	Прочность при изгибе кг/мм ²
советские	германские	WC	TiC	Co	прочие		
ВК6а	—	94	—	6	—	—	—
—	H1	94	—	6	—	91	150—160
—	H1a	94,1	—	5,5	0,4 VC	—	—
ВК7V	—	91,5	—	7	1 NbC+TaC; 0,5 VC	—	—
—	H2	91,5	—	7	1 NbC+TaC; 0,5 VC	91,5	115—135
ВК3	—	97	—	3	—	89—90	100—105
ВК2	—	—	—	—	—	—	—
—	G0	97	—	3	—	—	—
—	G0	97	—	—	2,25 Fe; 0,75 Ni	—	—
ВН12	—	88 — 88,5	—	—	11,5—12 Ni	88	130
ВН6	—	94	—	—	6 Ni	87,5—89	100—125
—	M5	87,2	6,5	6	0,3	—	—

2) тугоплавкие соединения должны быть очень твердыми и в то же время достаточно вязкими, чтобы выдерживать большие нагрузки;

3) тугоплавкие соединения должны обладать высокой износоустойчивостью.

Высокий износ резцов, наблюдаемый при обработке материалов, дающих непрерывную стружку, ВК-твердыми сплавами, вызывается привариванием стружки к резцу. Если в сплаве присутствует TiC, то на разогретых участках трения стружки о резец образуется TiO_2^* (с такой же решеткой, как и TiC), полностью растворяющаяся в карбиде титана. Окись титана не сваривается со стружкой обрабатываемого металла, поэтому сплавы, содержащие карбид титана, при резании выдерживают более высокие нагрузки.

Связующий металл должен растворять при высоких температурах некоторую часть карбидной составляющей (однако при охлаждении карбиды должны вновь выделяться) и обеспечивать достаточную вязкость твердых сплавов.

Нортон [27], кроме того, считает необходимым, чтобы:

1) при спекании расплавленный связующий металл смачивал карбиды;

2) при взаимодействии жидкой фазы с карбидами не образовывались новые твердые фазы, препятствующие образованию пленок связующего металла на поверхности карбидов;

* В оригинале, вероятно, ошибочно указано TiO_2 , нужно TiO. Прим. ред.

- 3) при спекании не образовывались такие жидкие фазы, которые после затвердевания становятся хрупкими и непрочными;
- 4) не образовывались также фазы, которые при рабочих температурах твердых сплавов могут находиться в жидком состоянии.

В сплавах на основе карбида вольфрама этим требованиям в полной мере удовлетворяет только кобальт. Никель и железо в этих сплавах образуют твердые растворы, повышающие хрупкость сплавов. О растворимости наиболее важных карбидов в железе, кобальте и никеле см. [28].

Кроме функций связующего металла, кобальт выполняет также и другие функции. Как установили Давиль и Шретер [29], независимо от появления жидкой фазы, более высокая прочность достигается при спекании карбидов с кобальтом, чем при спекании чистых карбидов. Можно предположить, что при совместном размоле на карбидных частицах образуется тонкий слой кобальта, который способствует прохождению процессов диффузии на поверхности частиц карбидов. Более слабое действие железа и никеля в сравнении с кобальтом Давиль [29] объясняет более высокой твердостью этих металлов, которая препятствует образованию поверхностных пленок связующего металла на карбидных частицах.

Высокую прочность сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтовой связкой Киффер объясняет исправлением дефектов кристаллической решетки WC в присутствии кобальта. Это способствует повышению прочности карбидного каркаса и ее приближению к теоретической прочности кристаллов WC.

Нортон [27] оспаривает наличие карбидного каркаса в сплавах. Он доказывает, что частицы карбидов связаны тонкими пленками металла и непосредственный контакт карбидных частиц друг с другом отсутствует. Высокую прочность сплавов он объясняет прочностью этих пленок. Их прочность значительно превосходит прочность соответствующих компактных металлов. Нортон считает, что отсутствие пластического течения карбидных сплавов подтверждает его предположение о прочности тонких пленок.

В патентах [32, 33] завод твердых сплавов в Иммельборне предлагает способ получения высококачественных твердых сплавов на основе WC с железом и никелем. Для получения таких сплавов нужен карбид вольфрама, полностью насыщенный углеродом и содержащий избыточный свободный углерод. Спекание следует проводить в вакууме порядка 1 мм рт. ст.; целесообразно вводить в сплав одновременно оба металла. В условиях такого спекания железо и никель остаются в сплаве почти совершенно чистыми.

Спекание твердых сплавов

Окончательно спеченные твердые сплавы трудно обрабатывать, поэтому обычно брикеты предварительно спекают при низких температурах, обрабатывают до нужной формы и затем окончательно спекают при высоких температурах. Иногда вместо предварительного спекания к исходной смеси сплавов WC-Co добавляют 120 капель 2,5%-ного водного раствора щелочного поливинила на килограмм смеси. Спрессованные из такой смеси брикеты достаточно прочны и могут быть механически обработаны (прессование нужно проводить немедленно после введения раствора в смесь, так как поливинил быстро затвердевает). В массовом производстве целесообразно, конечно, получать изделия в готовой форме прессованием.

Исследованию процессов спекания посвящено большое количество работ. Тсория Давиля [35, 36], согласно которой карбидные частицы образуют каркас, связанный тонкими оболочками металла, подтверждается исследованиями Фостера с сотрудниками [37]. В качестве связки авторы использовали металл, испарившийся при высоких температурах спекания. Они считают, что высокая механическая прочность таких спеченных брикетов свидетельствует о наличии карбидного каркаса в сплаве. Однако твердые сплавы, полученные пропиткой спеченного карбидного каркаса ВК-сплавами, обладают значительно меньшей механической прочностью, чем твердые сплавы, полученные спеканием смесей карбидов с кобальтом [38]. Отсюда следует, что присутствующие в сплаве пленки кобальта приводят к образованию более прочного каркаса, который и определяет прочность всего сплава. Образование более прочного каркаса происходит благодаря ускорению процессов диффузии в присутствии кобальта.

Нортон [39] исследовал фазы, появляющиеся в процессе спекания твердых сплавов. Часто происходящее образование структурных зон и вздутие изделий Давиль [40] объясняет присутствием в порошках газов и окислов. Вздутие происходит, если газы при спекании возникают после закрытия пор. Образующаяся при спекании и хорошо смачивающая карбидные частицы жидкая фаза препятствует выходу газов на поверхность изделий. При этом газы вспучивают изделия и нарушают сплошность карбидной сетки. Структурные зоны образуются в том случае, если жидкая фаза плохо или совсем не смачивает карбидные частицы и если при этом сетка карбидных частиц обладает достаточно высокой прочностью, а давление газов достаточно высоко для того, чтобы вытеснить жидкую фазу.

Такие процессы зонального обособления часто наблюдаются в сплавах, содержащих карбид титана, в котором обычно имеется некоторое количество окиси титана. Растворение карбида

вольфрама в карбиде титана сопровождается уменьшением растворимости газов в карбиде титана, поэтому в процессе спекания сплавов на основе сложного карбида газы не выделяются.

Растворение карбида вольфрама в карбиде титана приводит также к улучшению смачиваемости карбидного каркаса жидкой фазой. Это сопровождается уменьшением склонности к образованию структурных зон.

Образованию вздутий в сплавах карбида вольфрама с кобальтом способствует начинающийся при 1500° распад карбида вольфрама. Легирование сплавов карбидом титана предотвращает этот распад.

Горячее прессование или спекание под давлением упрощает производство твердых сплавов за счет совмещения операций и обеспечивает получение высококачественных твердых сплавов [41]. Однако этот метод сравнительно дорог и используется только в специальных случаях.

Обработка твердых сплавов

Окончательно спеченные твердые сплавы очень трудно обрабатывать. Однако существуют способы получения сплавов, допускающие все виды обработок, в том числе доводку изделий, сверление, нарезку резьбы и др. Известны также процессы обработки и очистки поверхности изделий ультразвуком [42, 43], электроэрозионная обработка, электролитическое снятие слоев и другие процессы [44—50].

Исследование твердых сплавов

Для получения однородных высококачественных сплавов необходим постоянный контроль исходных материалов, полуфабрикатов и готовой продукции. Франсен [51] приводит обзор применяемых методов испытаний этих материалов и особенно подчеркивает необходимость постоянного контроля их качества.

Металлографические исследования

Твердые сплавы, особенно сплавы сложного состава, имеют значительное количество структурных составляющих; для обозначения наиболее важных фаз необходимо ввести единую символику. Франсен [52] и Киффер [53] предложили следующее обозначение фаз титановольфрамовых твердых сплавов:

- α_1 — нерекристаллизованный WC;
- α_2 — рекристаллизованный WC;
- β — фаза на основе кобальта;
- γ — твердый раствор WC в TiC;
- γ' — избыточный TiC.

Шварцкопф и Киффер¹ используют иное обозначение фаз:

α — карбид вольфрама до рекристаллизации;

α_1 — частично рекристаллизованный твердый раствор Co в WC;

α_2 — то же, после рекристаллизации;

β — твердый раствор TiC в WC;

β' — включения TiC в β -фазе;

γ — твердый раствор WC в Co;

η — двойные карбиды, например Co_3W_3C .

Далее использованы обозначения, предложенные Франсеном.

При металлографическом исследовании на нетравленном шлифе сначала определяют количество и форму пор (шлифы полируют алмазной пылью). Необходимо различать два вида пор.

1. Поры, присущие сплаву; сюда относятся отдельные поры, скопления и цепочки пор. Чем больше пористость сплава, тем хуже его механические свойства.

2. «Вторичные» поры, образовавшиеся при выкрошивании частиц во время полировки.

Оливер [54] объясняет пористость сплавов присутствием неметаллических включений, неправильным размолом и неправильным спеканием. Трещины в сплавах — результат неправильного прессования или излишне быстрого нагрева при спекании. Дефекты структуры объясняются неправильным химическим составом или неправильной технологией.

Шлифы травят щелочным раствором соли железосинеродистой кислоты или электролитически — в растворе едкого калия. Щелочной раствор железосинеродистой кислоты состоит из смеси равных объемов 10%-ного раствора NaOH с 10%-ным раствором $K_3Fe(CN)_6$. Этот травитель разъедает пластмассы, применяемые для крепления шлифов; вместо пластмасс можно применять плексиглас [55]. Для травления применяют также щелочной раствор перманганата; он выделяет фазы лучше и контрастнее, чем другие травители. В этом случае травление ведут при 260—320° в течение 10 мин., соблюдая осторожность, так как шлифы легко перетравливаются.

Можно также выявить структуру, окисляя шлифы при нагреве на воздухе в течение одной — двух минут при 800° или в течение 30—45 мин. при 350—400°². При окислении зерна WC окрашиваются в голубоватый цвет, γ -фаза — в коричневый, а металлическая связующая фаза покрывается слоем окислов [52]. При очень мелкой структуре сплавов отдельные фазы легко различаются при увеличении в 1500 раз [56].

Для исследования микроструктур твердых сплавов можно ис-

¹ Киффер и Шварцкопф, «Твердые сплавы», Metallurgizdat, 1957.

² Так называемое тепловое или цветное травление. *Прим. ред.*

пользовать также электронный микроскоп [57]. Шлифы для исследования под электронным микроскопом приготавливают и травят совершенно так же, как и для исследования под оптическим микроскопом. Для исследования используют снятые со шлифов реплики, которые приготавливают из 0,75%-ного раствора поливинилового ацетона в диоксане. Такие реплики хорошо воспроизводят действительный рельеф поверхности.

Исследования физических и механических свойств

Механические и физические свойства твердых сплавов сильно зависят от чистоты использованных веществ. Незначительные примеси W_2C в WC сильно ухудшают механические свойства сплавов; так же действует окись, присутствующая в TiC [58].

Разработан весьма чувствительный способ рентгенографического анализа, позволяющий обнаруживать эти нежелательные примеси [59, 60, 61] и количественно контролировать образование твердого раствора TiC — WC.

Размер зерна также оказывает существенное влияние на механические свойства сплавов. Установлено, что твердость, прочность и износостойкость твердых сплавов увеличивается с уменьшением размера зерен [35, 62]. Давиль объясняет это влиянием границ зерен.

Уменьшение прочности может быть также вызвано внутренними напряжениями, возникающими из-за различия коэффициентов расширения кобальта и карбида вольфрама [63] (коэффициент линейного расширения кобальта в три раза больше, чем карбида вольфрама). Использование карбида вольфрама, содержащего недостаточное количество углерода, приводит к образованию Co_3W_3C и ухудшению механических свойств сплавов.

Появление Co_3W_3C и других немагнитных фаз может быть установлено измерением магнитного насыщения. Для этих измерений необходимо пользоваться магнитными полями в 10 000 и более эрстед [59].

Размер зерен в сплавах можно определить, измеряя коэрцитивную силу (коэрцитивная сила обратно пропорциональна размерам частиц). Измерение коэрцитивной силы является хорошим методом текущего контроля готовой продукции; при оптимальных условиях спекания коэрцитивная сила достигает максимума.

На рис. 136 в пространственных координатах показана зависимость свойств твердых сплавов от их состава [64]. Эти графики дают ясное представление о существующих марках твердых сплавов и облегчают выбор новых марок сплавов. Спеченные твердые сплавы обладают также очень высоким модулем упругости, сохраняющимся и при высоких температурах [65]. При нагреве от комнатной температуры до 600° модуль упругости уменьшается лишь на 5—6% (рис. 137).

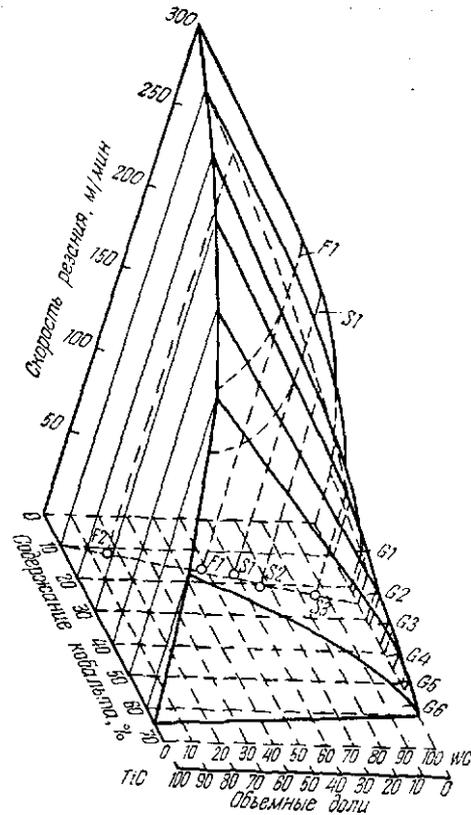
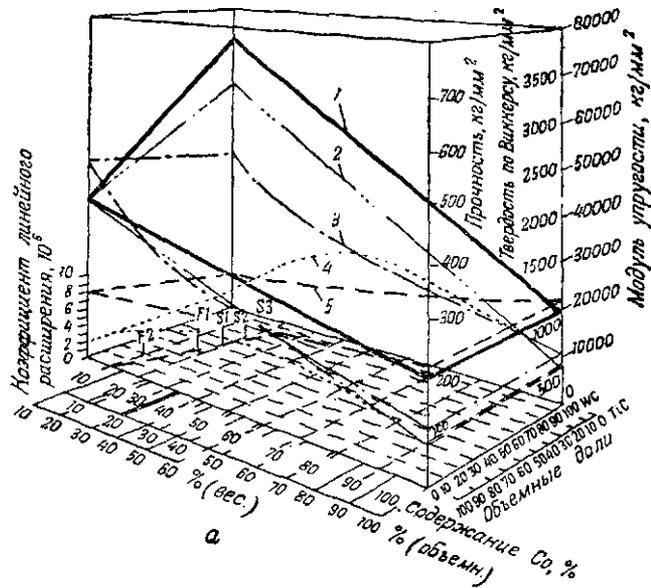


Рис. 136. Пространственные диаграммы (Бальхаузен):

а — свойства ТК-твердых сплавов: 1 — модуль упругости; 2 — прочность при сжатии; 3 — твердость по Виккерсу; 4 — относительная прочность при изгибе; 5 — линейное расширение; б — скорости резания твердыми сплавами (до одинакового износа). На диаграмме отмечены сплавы немецкого стандарта: G — вольфрамкобальтовые твердые сплавы BK, S — титановольфрамовые твердые сплавы ТК, F — сплавы ТК с высоким содержанием карбида титана

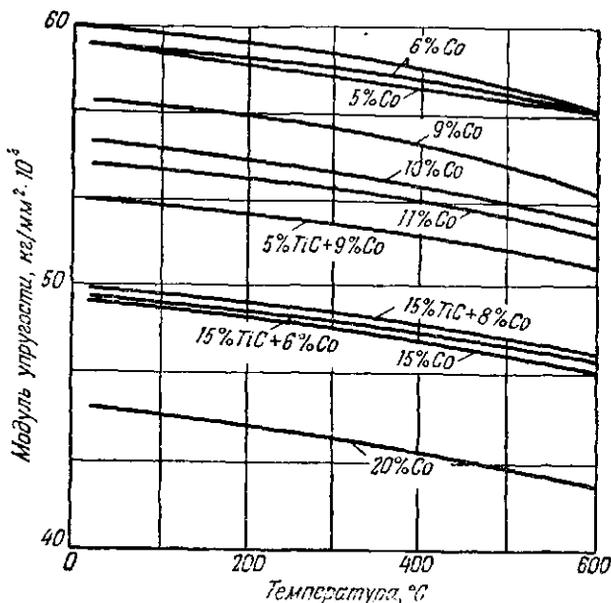


Рис. 137. Температурная зависимость модуля упругости некоторых твердых сплавов на базе карбида вольфрама (Лярднер и Грегор)

Применение твердых сплавов

Инструменты

Хольцбергер [66] и Кельбл [67] описывают использование твердых сплавов в качестве режущего инструмента и экономический эффект. Необходимо отметить, что угол резания должен выбираться в соответствии со свойствами твердых сплавов. Наиболее интересные данные по этому вопросу приведены в работах [68, 69 и 70].

Стойкость твердосплавного инструмента зависит от обрабатываемого материала (рис. 138). Присадки карбида титана повышают сопротивление твердых сплавов износу. Однако при этом уменьшаются допустимые нагрузки на резец [71, 72].

Относительно невысокое сопротивление износу карбида вольфрама, а также дефицит вольфрама во время последней войны вызвали необходимость создать безвольфрамовые твердые сплавы. Такие сплавы состоят в основном из TiC с присадками Mo₂C, TaC и VC [73, 74]. Однако, несмотря на хорошее сопротивление износу, подобные сплавы нельзя использовать для обработки металлов резанием из-за недостаточной их твердости и вязкости.

Сплавы, содержащие карбиды тория и циркония, также не находят применения [75]. В то же время полная или частичная замена карбида титана карбидом тантала улучшает свойства сплавов [76]. Такие твердые сплавы в США вытесняют твердые сплавы, содержащие WC и TiC.

Новое в настоящее время — разработка универсальных или пригодных для многих областей применения твердых сплавов.

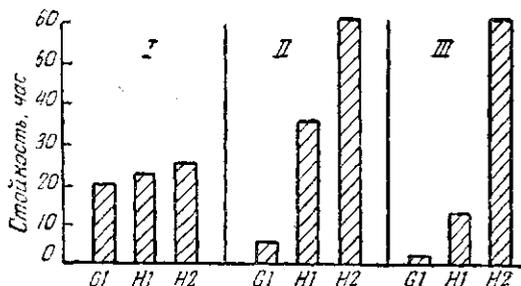


Рис. 138. Стойкость твердых сплавов при обработке резанием различных материалов (Хиннюбер):

I — чугуи, H_B — 200 кг/мм², скорость резания v = 60 м/мин; II — чугуи H_B — 440 кг/мм², v = 12 м/мин; III — закаленное литье, H_B — 700 кг/мм², v = 4,5 м/мин

Такие сплавы должны заменить многочисленные сплавы специальных марок, существующие в настоящее время. К универсальным сплавам относится сплав М5, разработанный на электроламповом заводе в Берлине [77].

В большом количестве твердые сплавы используют в горном деле для оснащения буровых инструментов.

Износоустойчивые материалы

Высокая твердость сплавов обуславливает их высокую износоустойчивость. Исследования, проведенные на известных машинах Шкода — Савина и Нибердинга для испытания на износ, и эксперименты по пескоструйной обработке сплавов показали, что твердые сплавы — наиболее износоустойчивые из всех известных конструкционных материалов [78]. Результаты соответствующих экспериментов приведены в табл. 38 и 39. Особенно износоустойчивы сплавы серий G и S. Сплавы серии G можно использовать прежде всего при низких температурах, а сплавы серии S благодаря их достаточной стойкости против окисления и незначительной свариваемости — и при повышенных температурах.

Таблица 38

Результаты опытов по пескоструйной обработке
(Киффер)*

Сплав	Потери в весе г
Сталь углеродистая $\sigma_b=70$ кг/мм ²	220
Быстрорежущая сталь	115
Твердые сплавы:	
ВК6	1,9
ВК6А	0,97
ВК7**	0,45

* 50 мин. при 3 атм (чистый песок).

** Около 1% Nb(Ta)C и 0,5 VC.

Таблица 39

Результаты опытов по пескоструйной обработке (Кельбл)

Состав сплава	Плотность г/см ³	Твердость R _A	Прочность при изгибе кг/мм ²	Износ мм ³
65% TiC, 25% VC, остальное Fe+Ni	5,7	92	75	100
То же, горячепрессованный	5,9	94,5	90	70
90% TiC, остальное Fe+Cr, горяче- прессованный	5,2	93	70	102
ВК 5	14,7	90	160	68
То же, горячепрессованный	15,0	92,5	140	30
Литой карбид вольфрама	16,3	93	35	26
Карбид бора (16,5% C)	2,45	95	20—30	4,5
95% карбида бора + 5% Fe	2,60	95	20—30	3,2

На основании проведенных экспериментов Трент [79] предположил, что износ твердых сплавов при обработке металлов резанием объясняется свариваемостью частиц карбида со стальной стружкой.

Высокотемпературные материалы

При современном развитии техники требуются большие количества материалов, обладающих при высоких температурах достаточной прочностью и жароупорностью. Для ряда назначений вполне подходящи твердые сплавы на основе устойчивых карбидов.

Сравнение литых жаропрочных и жаростойких сплавов со спеченными твердыми сплавами показывает, что последние явля-

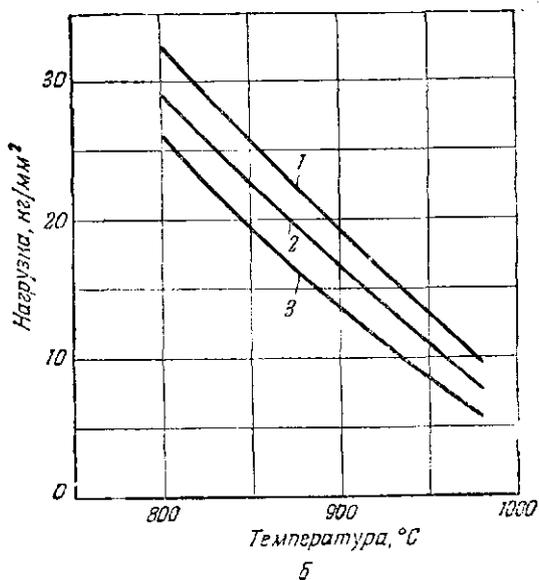
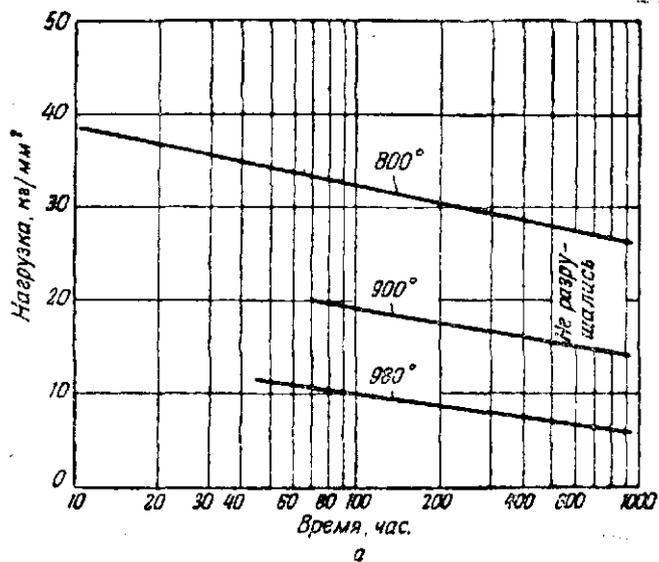


Рис. 139. Длительная прочность сплава WZ1 в зависимости от времени нагружения (а) и температуры испытания (б):

1 — 100 час; 2 — 300 час; 3 — 1000 час. (Киффер и Кельбл)

ются высокожаропрочными [80]. Однако сплавы, содержащие карбид вольфрама, не обладают достаточной жаростойкостью, что препятствует их применению в области высоких температур. Сплавы же на основе карбида титана, содержащие в качестве металлической составляющей сплавы Ni-Cr, Co-Cr и Ni-Co-Cr,

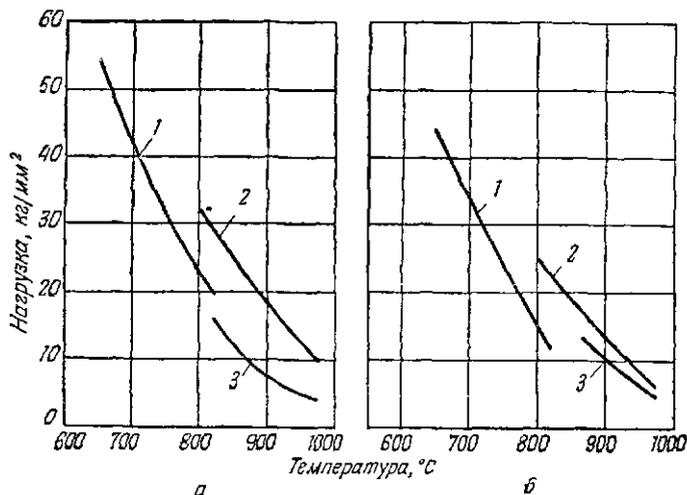


Рис. 140. Сравнительные данные о длительной прочности сплавов; длительность испытания (Киффер и Кельбл): а — 100 час.; б — 1000 час.; 1 — нимоник; 2 — сплав ZW1v; 3 — спеченный TiC-Ni

обладают высокой жаропрочностью и хорошей жаростойкостью (рис. 139—142). В табл. 40 приведены свойства подобных сплавов.

Таблица 40
Состав и свойства жаропрочных твердых сплавов WZ
(Киффер и Кельбл)

Сплавы	Состав сплавов, %					Удельный вес г/см³	Твердость по Виккерсу кг/мм²	Прочность при изгибе кг/мм²
	TiC	Ta(Nb)C	Ni	Co	Cr			
WZ1b	60	—	32	—	8	6,2	1010	135—150
WZ1c	50	—	40	—	10	6,4	830	150—170
WZ2	60	—	—	28	12	6,1	1160	110—125
WZ3	50	10	32	—	8	6,3	1070	140—150
WZ12a	75	—	15	5	5	6,0	1220	105—115
WZ12b	60	—	24	8	8	6,2	1090	130—145
WZ12c	50	—	30	10	10	6,4	860	150—165
WZ12d	35	—	39	13	13	6,65	720	170—180

Исследования по определению окисляемости твердых сплавов, особенно сплавов на основе карбида титана, проведенные

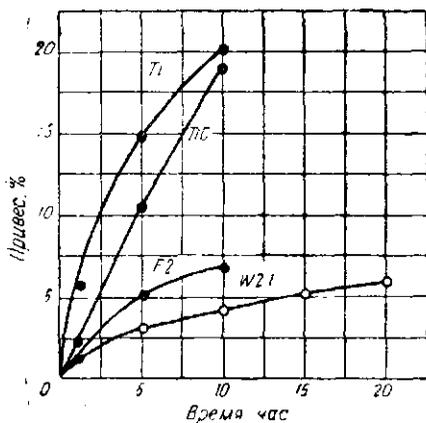
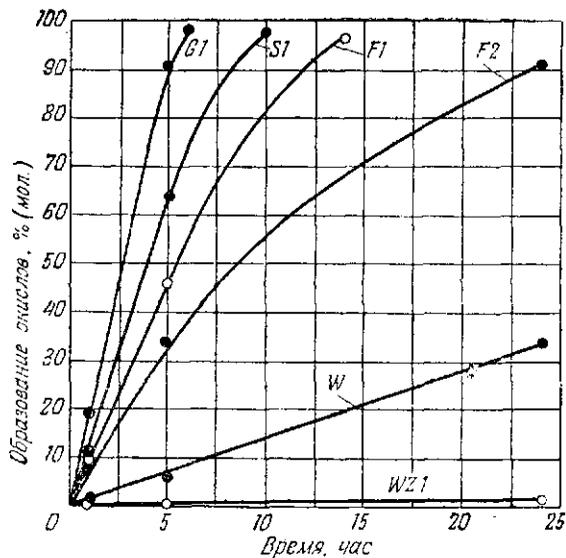


Рис. 141. Изотермы окисления различных твердых сплавов при 900 (а) и 1200° (б). Привес в % (мол.) окисла к первоначальному весу (Киффер и Кельбл)

б

Киффером и Кельблом [81, 82, 83], подтвердили полученные ранее результаты (рис. 143 и 144). Механизм окисления твердых сплавов описан в гл. VI.

Сопrotивление сплавов можно повысить, нанося на их поверхность покрытия из силицидов вольфрама и молибдена или из сплавов алюминия с кремнием. Небольшие присадки TaC или

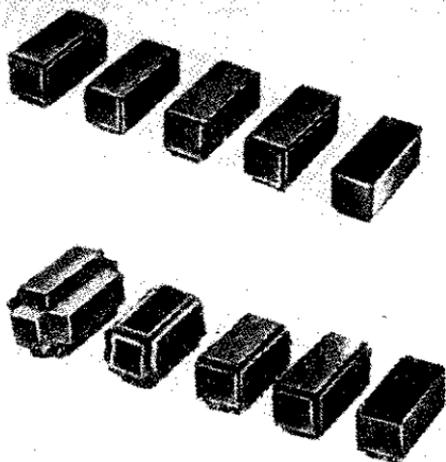


Рис. 142. Вид образцов твердых сплавов после окисления при 800 (верхний ряд) и 1000° (нижний ряд); сплавы слева направо: G1; S1; F1; F2 и WZ1 (Киффер и Кельбл) (см. табл. 39 и 42)

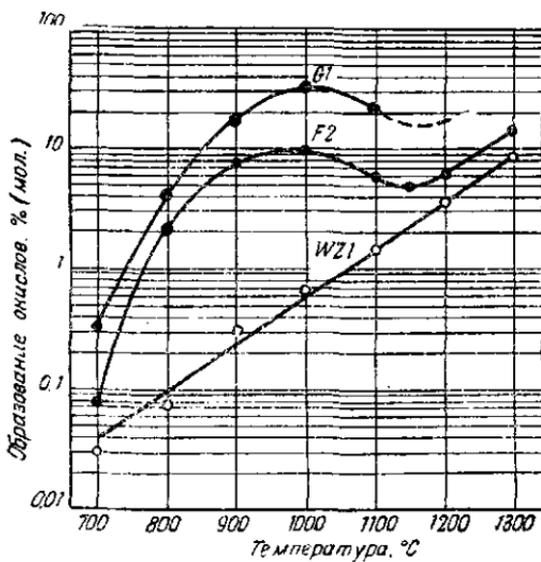


Рис. 143. Окисление различных твердых сплавов (за 1 час) (Киффер и Кельбл)

TaC + NbC также увеличивают жаростойкость сплавов [84]. Подобные твердые сплавы могут быть использованы для изготовления лопаток газовых турбин [85, 86].

Присадка 5% хрома к карбиду титана значительно улучшает сопротивление окислению [87]; это объясняется прежде всего присутствием хрома в карбиде титана, а также уменьшением объема пор, а следовательно, уменьшением поверхности соприкосновения сплава с окислительной атмосферой.

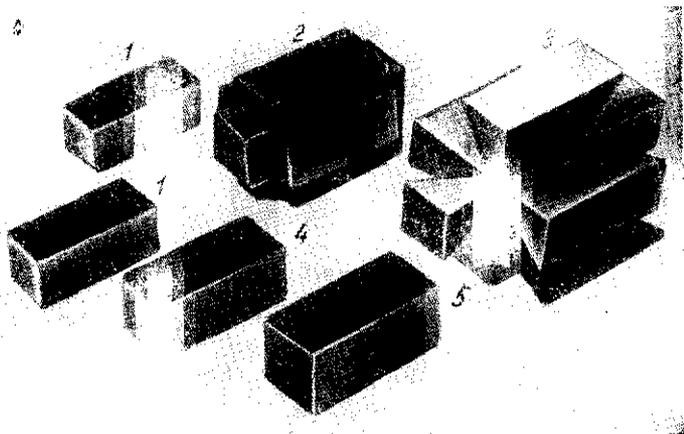


Рис. 144. Окисление сплава 82 WC + 18 Co (верхний ряд) и WZ2 (внизу) (Киффер и Кельбл):

1 — исходное состояние; 2 — 800°, 8 час.; 3 — 800°, 14 час.; 4 — 1200°, 60 час.; 5 — 1300°, 60 час.

Хорошим сопротивлением окислению обладают разработанные в США сплавы на основе карбида, содержащего около 70% Cr (сплавы не содержат кобальта и вольфрама). Такие сплавы известны как сплавы серии «600» [88, 89]. Отличительные свойства этих сплавов — небольшой удельный вес, высокое сопротивление износу, эрозии и коррозии, а также благоприятный коэффициент линейного расширения, мало отличающийся от коэффициента расширения стали.

Карбид совершенно не магнитен. Сплавы на основе этого карбида можно обрабатывать совершенно так же, как твердые сплавы на основе WC. При комнатной температуре сплавы имеют твердость от 80 до 93 R_A . По-видимому, до 1000° сплав не окисляется; выдержка на воздухе в течение 24 час. при 1010° совершенно не изменила блеск образца, в то время как образцы хромоникелевой стали 18-8 и ВК-твердого сплава после испытания в тех же условиях полностью разрушились (рис. 145).

Картер [89 а] дает общий обзор высокотемпературных порошковых сплавов, которые предназначаются для использования в газовых турбинах. Он сравнивает физические и механические свойства высокотемпературных спеченных твердых сплавов, исследованных в последние годы, со свойствами литых деформируемых сплавов типа нимоник. Положительными свойствами обладают спеченные материалы на основе твердых растворов карбида хрома (Cr_3C_2) и карбида титана (TiC) с присадками в качестве связки сплавов никеля с хромом, кобальта с хромом или

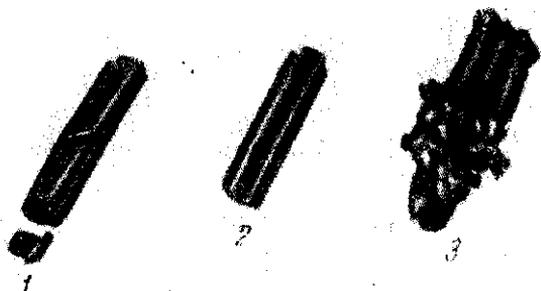


Рис. 145. Окисление различных материалов после 24-час нагрева при 1010° на воздухе [88, 89]:

1 — сталь 18-8; 2 — карбид хрома, серии 600; 3 — карбид вольфрама

сплавов никеля с кобальтом и хромом. Эти сплавы получили название «Турбайд». Количество связующего металла в них колеблется от 10 до 60% (вс.). Сплавы спекают в вакууме при температурах от 1250 до 1650° .

Благодаря содержанию в карбидной основе карбида хрома Cr_3C_2 сопротивление этого сплава окислению значительно выше, чем сопротивление окислению чистого карбида титана. Кроме того, благодаря диффузии хрома в металл связки значительно повышается предел текучести сплава. Удельный вес этого нового материала от 6,15 до 6,65 г/см³ (в зависимости от содержания в сплаве связующего металла), т. е. примерно на 25% меньше удельного веса нимоника. О подобных сплавах сообщается также в ряде других работ [89 в, г]. Недостаток этих сплавов — высокая твердость; их можно обрабатывать только алмазом или электрическими методами. Чтобы эти материалы можно было использовать в строительстве турбин, необходимо создать турбинные лопатки такой формы, которая позволила бы получать готовые лопатки методами порошковой металлургии без последующей механической обработки.

Особые области применения

Кроме перечисленных выше областей применения, твердые сплавы используются в ряде случаев [90], например при производстве волок, матриц, лезвий, ножей косилок и др. Из твердых сплавов «серии 600» [89] изготавливают также подшипники скольжения для работы при высоких скоростях вращения, повышенном давлении и температуре, так как другие материалы не могут работать в этих условиях.

Новый способ нанесения твердосплавных покрытий, так называемое «огневое плакирование», позволяет наносить на изделия из стали, чугуна, меди, латуни, бронзы, титана, алюминия и магния твердосплавные покрытия толщиной от 0,01 до 0,5 мм. Эти тонкие поверхностные слои сильно повышают износостойчивость изделий, причем механические свойства тонких слоев выше, чем более толстых. Опасность коробления изделий при нанесении покрытий этим методом полностью отсутствует, так как изделия нагревают лишь до 400°.

Приведенные примеры показывают, что в настоящее время непрерывно разрабатываются новые марки твердых сплавов и область применения твердых сплавов все время расширяется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nowotny, H.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1953 Bd 1, № 2, S. 43—60.
2. Hägg, G.—Z. phys. Chem., 1929, Bd 6, S. 221—32.
3. Hägg, G.—Z. phys. Chem., 1931, Bd 12, S. 33—56.
4. Schwarzkopf, P.—Powder Metallurgy Bull., 1950, v. 5, № 5—6.
5. Schwarzkopf, P.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, № 6, p. 64—111.
6. Bernal, J. D.—Ergebn. techn. Röntgenkunde, 1951, Bd 2, S. 200.
7. Уманский, Я. С.—Изв. Сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ АН СССР, 1943, т. 16, с. 127.
8. Ubbelohde, A.—Proc. Roy. Soc. (London) A, 1937, v. 159, p. 295.
- 8a. Nowotny, H., Vitovec, F. I. Plansee-Semin., S. 39—48.
9. Baumann, H. N.—J. Electrochem. Soc., 1952, v. 99, № 3, p. 109—14.
10. Hüttig, G. F.—Plansee-Semin., Reutte—Tirol, 1952. Ref.: Angew. Chemie, 1952, Bd 64, № 17, S. 483.
11. Coobs, J. H., Koshuba, W. J.—J. Electrochem. Soc., 1952, v. 99, p. 115—20.
12. Hüttig, G. F., Fattinger, V., Kohla, K.—Powder Metallurgy Bull., 1950, v. 5, № 3, p. 30—38.
13. Меерсон, Г. А., Крейн, О. Е.—Ж. прикл. химии, 1952, т. 21, с. 134.
14. Skaupy, F. I. Pulvermetal. Tagung, Graz, 1948. Ref.: Osterr. Chem.—Ztg. 1948, Bd 49, № 10—11, S. 188—89.
15. Norton, J. T., Mowry, A. L.—Trans AIME, 1951; J. Metals, 1951, v. 3, p. 923—25.
- 15a. Norton, J. T., Mowry, A. L.—Metals Trans, 1949, v. 1, p. 133—36.
16. Nowotny, H., Kieffer, R.—Metallforschung, 1947, Bd 2, S. 257—64.
17. Nowotny, H., Glenk, G.—Metallforschung, 1947, Bd 2, S. 265—69.

18. Krainer, H., Konopicky, K.—Berg- und Hüttenmänn Monatsh., 1947, Bd 92, S. 166.
19. Sidhu, S. S.—Powder Metallurgy Bull., 1948, v. 3, № 4, p. 89—90.
20. Kieffer, R. Plansee-Semin., Reutte—Tirol, 1952.
Ref.: Angew. Chemie, 1952, Bd 64, № 17, S. 438.
21. Dawihl, W.—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1950, Bd 262, № 1—5, S. 212—17.
22. Kieffer, R.—Einf. in die Pulvermetallurgie. Außeninst. der T. H. Graz, 1949, S. 102—20.
23. Kieffer, R., Kölbl, F. Hartmetalle, Hartmetallwerkzeuge, Diamant, Diamantwerkzeuge Diamantmetallwerkzeuge und ihre Verwendung. Wien, Österr. Gewerbeverlag, 1949.
24. Ammann, E., Hinüber, J.—Stahl und Eisen, 1951, Bd 71, № 21, S. 1081—90.
25. Merz, A.—Technik, 1952, Bd 7, № 6, S. 295—99.
26. Steinicke, F.—Fertigungstechnik, 1952, Bd 2, № 11, S. 327—28.
27. Norton, J. T.—Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, № 2, p. 75—78.
28. Raine, F., Edwards, R. Plansee-Semin., Reutte—Tirol, 1952.
Ref.: Angew. Chemie, 1952, Bd 64, № 17, S. 483.
29. Dawihl, W., Schröter, K.—Z. Metallkunde, 1950, Bd 41, S. 231—33.
30. Dawihl, W.—Z. Metallkunde, 1952, Bd 43, № 1, S. 20—22.
31. Kieffer, R. In: Kingston, W. E. The Physics of Powder Metallurgy, chap. 16, p. 278.
32. DWP 3169 und DWP 3167, VEB Hartmetallwerk Immelborn.
33. DWP 6556, VEB Hartmetallwerk Immelborn.
34. Metal Powder Rept., 1947, v. 1, p. 75.
35. Dawihl, W.—Microtecnic, 1952, Bd 6, № 3, S. 88—92.
36. Dawihl, W.—Z. Metallkunde, 1953, Bd 44, № 2, S. 69—70.
37. Foster, L. S., Forbes, L. W., Friar, I. B., Moody, L. S., Smith, W. H.—J. Amer. Ceram. Soc., 1950, v. 33, p. 27—33.
38. Kieffer, R., Kölbl, F.—Berg- und Hüttenmänn Monatsh. 95(1950) № 3, 49—58.
39. Norton, J. T. Plansee-Semin., Reutte—Tirol, 1952. Ref.: Angew. Chemie, 1952, Bd 64, № 17, S. 483.
40. Dawihl, W.—Z. Metallkunde, 1951, Bd 42, № 7, S. 193—97.
41. Rietveld, J.—Metall, 1952, Bd 6, S. 81—82.
42. Kelley, S. G.—Mater. and Methods, 1951, p. 92—94.
43. Cohan, A. S.—J. Metals, 1951, v. 3, p. 216—17.
44. Ballhausen, C.—Stahl und Eisen, 1951, Bd 71, S. 1114—15.
45. Chudoba, J. Elektroerosive Metallbearbeitung. Berlin, VEB Verlag Technik, 1953.
46. Harding, H. v., Matulaitis, V. E.—Machinist (London), 1952, v. 96, p. 514—19.
47. Budnik, G.—Werkstattstechnik und Maschinenbau, 1952, Bd 42, S. 219.
48. Allen, A. H.—Metal Progr., 1952, v. 62, p. 87—89.
49. Ulitin, N. M.—Fertigungstechnik, 1953, Bd 3, S. 105—06.
50. Stühmke, H.—Fertigungstechnik, 1953, Bd 3, S. 7—10.
51. Franssen, H.—Metall, 1952, Bd 6, № 1—2, S. 12—21.
52. Franssen, H.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1948, Bd 19, S. 79—84.
53. Kieffer, R.—Z. Metallkunde, 1947, Bd 38, S. 236—38.
54. Oliver, A. E. I Pulvermetal. Tagung, Graz, 1948. Ref.: Österr. Chem. Ztg, 1948, Bd 49, № 10—11, S. 193.
55. Bleecker, W. H.—Iron Age, 1950, p. 71—74.
56. Burden, H. I. Pulvermetal Tagung, Graz, 1948. Ref.: Österr. Chem.-Ztg, 1948, Bd 49, № 10—11, S. 193.
57. Grube, W. L.—Metal Progr., 1950, p. 341—45.

58. Oswald, M. I Pulvermetal Tagung, Graz, 1948. Ref.: Österr. Chem.-Ztg, 1948, Bd 49, № 10—11, S. 194.
59. Krainer, H. I. Pulvermetal Tagung, Graz, 1948. Ref.: Österr. Chem.-Ztg, 1948, Bd 49, № 10—11, S. 193.
60. Krainer, H.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1950, Bd 21, № 3—4, S. 119—27.
61. Krainer, H., Konopicky, K.—Berg- und Hüttenmänn Monatsh., 1947, Bd 92, S. 166—78.
62. Burden, H., Barker [5].
63. Pfau, H., Rix, W.—Z. Metallkunde, 1952, Bd 43, № 12, S. 440—43.
64. Ballhausen, C.—Stahl und Eisen, 1952, Bd 72, № 9, S. 489—92.
65. Lardner, E., Mc. Gregor, N. P.—J. Inst. Metals, 1952, c. 80, p. 369—74.
66. Holzberger, J.—Stahl und Eisen, 1951, Bd 71, № 21, S. 1098—1102.
67. Kölbl, F.—Betrieb und Fertigung, 1950, Bd 4, № 11, S. 185—86.
68. Greifeneder, H.—Betrieb und Fertigung, 1950, Bd 4, № 7, S. 57—60.
69. Brüggmann. Wirtschaftliche Zerspanung nach den neuesten Erkenntnissen. Berlin, VEB Verlag Technik, 1951.
70. Studentenkollektiv T. H. Dresden. Richtwerte für wirtschaftliche Zerspanung (Dresden). Berlin, VEB Verlag Technik, 1952.
71. Hinnüber, J.—Z. VDI, 1950, Bd 92, № 5, S. 111—17.
72. Kieffer, R.—Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, № 1, p. 22—25.
73. Kieffer, R., Kölbl, F. Metallkundliche Ber., Bd. 24. Berlin, VEB Verlag Technik, 1951.
74. Kieffer, R., Kölbl, F.—Powder Metallurgy Bull., 1949, v. 4, № 1, p. 4—17.
75. Kieffer, R.—Metall, 1950, Bd 4, № 7—8, S. 132—36.
76. Nowotny, H., Kieffer, R., Knotek. O.—Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1951, Bd 96, № 1, S. 6—8.
77. Ludwig, Ch., Otto, H.—Fertigungstechnik, 1953, Bd 3, № 3, S. 316.
78. Kieffer, R., Benesovsky, F.—Werkstatt und Betrieb, 1949, Bd 82, № 5, S. 145—48.
79. Trent, E. M.—Machinist, 1951, v. 95, p. 1651—56.
80. Kieffer, R., Benesovsky, F.—Z. Metallkunde, 1951, Bd 42, № 4, S. 97—106.
81. Kieffer, R., Kölbl, F.—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1950, Bd 262, № 1—5, S. 229—47.
82. Kieffer, R., Kölbl, F.—Powder Metallurgy, Bull., 1950, v. 5, № 3, p. 38—39.
83. Kieffer, R., Kölbl, F.—Plansee-Ber. Pulvermetallurgie, 1952, Bd 1, № 1, S. 17—35.
84. Redmond, R., Smith, E. N.—Metals Trans, 1949, v. 185, p. 987—93.
85. Trent, E. M., Carter, A., Bateman, J.—Metallurgia, 1950, v. 42, № 250, p. 111—15.
86. Hoffman, C. A., Ault, G. M., Gangler, J. J. NACA Techn. Note 1949, p. 1836.
87. Roach, J. D.—J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, № 4, p. 160—65.
88. Mater. and Methods, 1951, v. 34, № 6, p. 69.
89. Machinery (New York), 1951, v. 58, № 3, p. 185—86.
- 89a. Carter, A.—Metallurgia, 1954, v. 49, № 291, p. 8—14.
- 89b. Hamjian, H. J., Lidman, W. G.—J. Metals, 1953, v. 5, p. 696—99.
- 89c. Havekotte, W. L.—Metal Progr., 1953, v. 64, p. 67—70.
- 89r. Nelson, L. A., Willmore, T. H., Womeldorph, R. T.—J. Electrochem. Soc., 1951, p. 465—73.
90. Beardslee, K. R.—Machinery, 1947, v. 71, p. 507—12.
91. J. Metals, 1952, v. 4, p. 1036—37.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛИЦИДОВ, БОРИДОВ И НИТРИДОВ

Ф. АЙЗЕНКОЛЬБ

Киффер и Хотоп¹ относят к особо твердым металлическим соединениям лишь карбиды переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева и указывают, что хотя нитриды, бориды и силициды этих переходных металлов и обладают высокой твердостью, но не имеют существенного практического значения.

В поисках новых тугоплавких и жаропрочных материалов, требования к которым непрерывно повышались, были проведены обстоятельные исследования способов получения, свойств и применения упомянутых видов материалов. Кроме того, возникла интересная возможность с помощью подходящих покрытий защищать от окисления при высоких температурах такие тугоплавкие жаропрочные металлы, как вольфрам и молибден.

Шварцкопф [1] считает, что жаропрочные материалы должны удовлетворять следующим требованиям: а) кристаллы должны обладать при высоких температурах прочными атомными связями и б) прочность границ зерен в конгломерате кристаллитов должна быть высокой.

Обзор жаропрочных и окислостойких порошковых материалов сделали Киффер и Бенессовский [2, 3]. Кроме результатов испытаний и выводов, в обзоре приведено большое число работ, опубликованных в специальной литературе, главным образом в США.

Недавно появилась обширная монография по твердым сплавам Киффера и Шварцкопфа (при участии Бенессовского и Лешинского) [4], в которой собраны все известные до последнего времени материалы по силицидам, боридам и нитридам². Поэтому мы ограничиваемся изложением лишь наиболее существенных работ.

¹ Киффер и Хотоп «Порошковая металлургия и порошковые материалы», 2-е изд., Берлин, 1948, (2. Aufl., 1948 Verlag Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 8,287).

² Имется русский перевод: «Твердые сплавы». Металлургиздат, 1957. —
Прим. ред.

СИЛИЦИДЫ

Прежде всего следует отметить поверхностную защиту вольфрама и молибдена кремнийсодержащими покрытиями, так как это имеет первостепенное значение для применения этих металлов при высоких температурах [5]. Выявив возможность покрывать металлы защитной пленкой из тугоплавких окислов, их

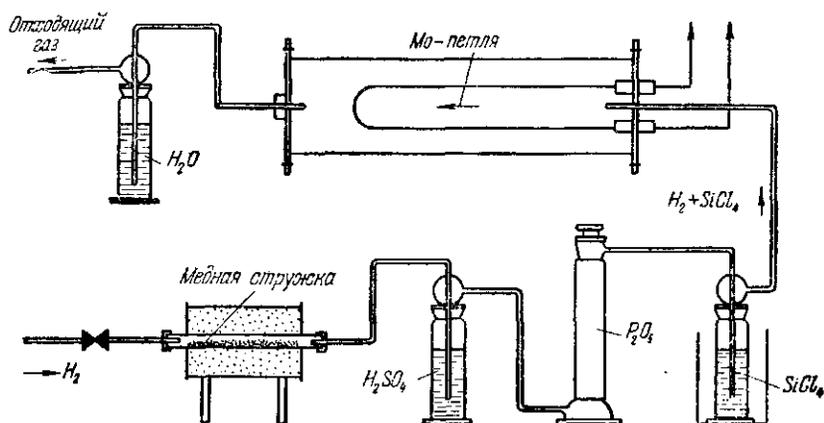


Рис. 146. Экспериментальная установка для силицирования молибденовой проволоки (Киффер и Нахтигаль)

смесей или окалинстойких металлов, Киффер и Нахтигаль поставили соответствующие эксперименты: вольфрамовую или молибденовую проволоку подвергали силицированию при 1100—1300° в газовой фазе из SiCl_4 и H_2 используя специальную установку (рис. 146). Авторы предложили, кроме того, принципиально новый метод защиты вольфрама или молибдена металлическими сплавами с последующим их окислением. На рис. 146 показана опытная установка для силицирования молибденовой проволоки. Были использованы сплавы Al-Si, богатые кремнием. Они дали хорошую связь с основным металлом; покрытие в виде защитного слоя Al_2O_3 — SiO_2 оказалось исключительно стойким. Киффер и Нахтигаль приводят следующие значения микротвердости различных зон металла и покрытия, кг/мм^2 :

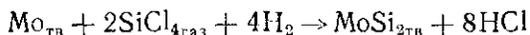
Основной металл (Mo)	237
Покрытие Al-Si	234
То же, окисленная зона	1070
Окисленная зона с включениями кремния	881

Заготовки из тугоплавкого металла погружали на 10—16 сек в очищенный расплав Al-Si, нагретый до 1000—1300°. После окисления на воздухе получались составы, отвечающие

силиманиту или муллиту. Существенно важно, что поверхностный слой оставался при этом плотным. Трудности заключались в проведении опытов с керамикой высокой чистоты и однородности; эти свойства необходимы для достижения хорошей термостойкости покрытия (стойкость против теплосмен). При неодинаковых коэффициентах термического расширения составляющих неоднородной структуры превращения и рост зерен разрыхляют структуру и делают защитную пленку газопроницаемой. Несмотря на это, авторы полагали, что описанный ими способ покрытия может успешно развиваться.

Фитцер [6] работал над вопросом о защите вольфрама и молибдена покрытием из соединений кремния, устойчивых при высоких температурах. Он предполагал использовать такие жаропрочные материалы для работы в окислительной среде при температурах, превышающих 1000°. В таких условиях, например, работают нагреватели, важнейшие детали газовых турбин и реактивных двигателей (камеры сгорания, рабочие лопатки, теплообменники и др.).

Фитцер выполнил работу независимо от аналогичных исследований Кемпбелла с сотрудниками в США. Он проводил силицирование вольфрамовой или молибденовой проволоки парами четыреххлористого кремния в смеси с водородом при 1000—1200° (так называемое осаждение из газовой фазы. — *Прим. ред.*). Нагрев в силитовой трубчатой печи оказался при этом целесообразнее, чем непосредственный нагрев, использующий сопротивление проволоки. Тетрахлорид кремния (в жидком виде) насыщали водородом до подачи в рабочее пространство печи, где происходила следующая реакция:



(реакция с вольфрамом аналогична).

Таким путем образуются с увеличением веса дисилициды. Далее следуют обменные диффузионные процессы в твердом веществе между поверхностным слоем и металлом сердечника. Согласно Фитцеру, при обработке вольфрама и молибдена первоначальные продукты реакции остаются в защитном поверхностном слое в качестве его главной составляющей части в отличие от железа. Экспериментальная установка Фитцера показана на рис. 147. Микроисследование шлифов отчетливо выявляет слой дисилицидов на металле. В покрытии на молибдене обнаруживается, кроме того, тонкая промежуточная прослойка (по Фитцеру, Mo_3Si_2). Применяемый для силицирования газ должен содержать по крайней мере 10% (объемн.) тетрахлорида кремния, чтобы обеспечить равномерное образование защитного покрытия. Его толщина увеличивается с течением времени по параболическому закону. На этом основании

был сделан вывод, что при силицировании молибдена последний мигрирует наружу через уже образовавшуюся пограничную зону. Хотя защитное покрытие появляется уже при 1000° , для получения плотного и безупречного слоя необходимо проводить процесс при температуре не ниже 1200° . Около $\frac{1}{3}$ толщины слоя дисилицида молибдена образуется за счет сердечника, $\frac{2}{3}$ этой толщины наращивается; соответственно объем образования увеличивается.

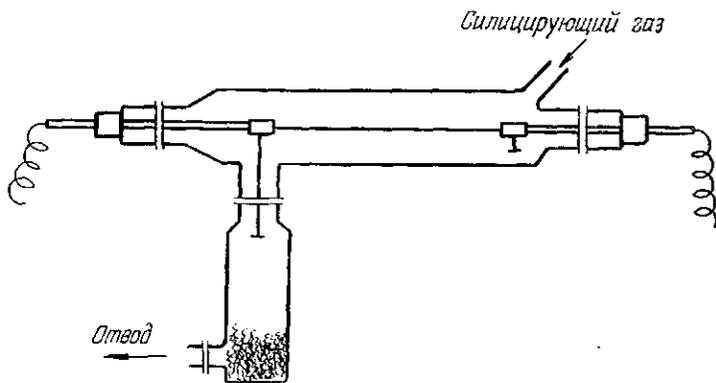


Рис. 147. Стеклянная аппаратура для силицирования 2-мм вольфрамовой и молибденовой проволоки (Фитцер)

Вольфрам и молибден легко окисляются, дисилициды, как это еще раньше установил Хепигсмиид, весьма устойчивы против действия кислорода. Опыты показали, что силицированная молибденовая проволока даже при 1800° еще окалиностойка. При более высокой температуре защитная пленка плавится и теряет свои свойства: по-видимому, образуется эвтектика. Защитная пленка на вольфраме плавится при 2000° . Пленки состава WSi_2 более хрупки, чем $MoSi_2$; при незначительных механических повреждениях их (и на молибдене, и на вольфраме) может происходить самопроизвольное затягивание этих дефектов («самозалечивание»).

Фитцер описывает также опыты по силицированию порошка молибдена и получению тонких порошков дисилицида, которые в дальнейшем используют для изготовления порошковых материалов. Он же сообщает о получении порошковых сплавов молибден-кремний различного состава и жаростойкости. Оказалось, что только соединения состава $MoSi_2$ и Mo_3Si_2 окалиностойки. При силицировании молибдена осаждением из газовой фазы поверхностный слой состоит почти целиком из $MoSi_2$. Так как при этом скорость диффузии (миграции) кремния в сердечник весьма мала, можно ожидать высокой стой-

кости защитной пленки даже при длительных нагревах в области весьма высоких температур.

Аналогичные вопросы изучали американские исследователи [7], но они ограничились силицированием молибдена. Примененная аппаратура предусматривала прямой нагрев; через проволоку толщиной 2 мм пропускали ток силой 200—250 а. Испытания заключались в нагреве проволоки на воздухе (в качестве сопротивления) при различных заданных температурах и определении ее стойкости во времени. При силицировании водород пропускали через тетрахлорид кремния — SiCl_4 .

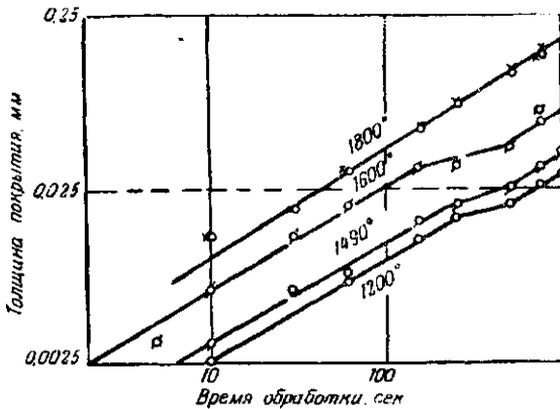


Рис. 148. Толщина пленки силицидов молибдена в зависимости от режима силицирования. Скорость подачи водорода 0,8 л/мин (Бейдлер, Поуэлл, Кемпбэлл и Интема)

Полученные покрытия исследовали металлографически и сопоставляли со специально приготовленными образцами сплавов молибден-кремний. Ниже 1420° (температура плавления кремния) покрытие состояло из двух или трех фаз. В покрытии, состоящем из трех фаз, их последовательность такова: кремний, дисилицид молибдена, моносилицид молибдена; в двухфазном покрытии нет чистого кремния. Если силицирование проводить выше температуры плавления кремния, то возникают лишь две фазы, однако при весьма высокой концентрации тетрахлорида кремния или очень большой скорости его подачи в составе покрытий появляются включения литого кремния. Можно освободиться от кремния и ниже 1400°, применяя малые скорости подачи силицирующего газа.

Влияние времени выдержки при различных температурах на толщину покрытия показано на рис. 148. Температура и концентрация тетрахлорида кремния, а также скорость его

подачи не оказывают решающего влияния. Также не вызывают заметного снижения стойкости покрытия (во времени) загрязнения поверхности металла, имеющиеся до силицирования. Стойкость L при данной температуре зависит от толщины покрытия d по уравнению

$$L = kd^n,$$

где k и n — постоянные величины, изменяющиеся с температурой.

Покрытия толщиной более 75 мк склонны к трещинам и поэтому практически не применяются. Неблагоприятно влияют на свойства покрытия местные загрязнения, попадающие на проволоку до или во время ее испытания. Американские авторы также указывают на «залечивание» трещинок, возникающих в процессе силицирования. Они предположили, что образуется покрытие из SiO_2 , которое и закрывает трещинку. Некоторые опыты были проведены с приложением нагрузки.

Твердость покрытия из MoSi_2 несколько выше твердости чистого кремния, однако в отличие от кремния дисилицид молибдена не так хрупок. Это позволяет завивать спирали из проволоки при красном калении, не повреждая покрытия. Термостойкость покрытия также хорошая: удается без ущерба повысить температуру от комнатной до 1700° за одну секунду. Покрытия тоньше 0,125 мм гарантируют стойкость в 1000 час. при 1700° (на воздухе), но можно надеяться на еще более высокие показатели.

Производству и возможностям практического применения силицидов переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы элементов посвящено множество исследований. Киффер [8] дает обзор методов получения силицидов (табл. 41). Некоторые из них известны давно, например сплавление чистых металлов с кремнием применялось Муасаном более 50 лет назад.

Много исследований посвящено образованию силицидами металлов твердых растворов. Киффер [9] сопоставляет важнейшие свойства различных силицидов (табл. 42).

Производство и обработка силицидов, как и боридов и нитридов, — смежная с порошковой металлургией область. Занимались этим в основном химики-неорганики. В США соединения такого типа относят к керамике.

Брюэр с сотрудниками [10] описали опыты получения силицидов тантала, молибдена и вольфрама синтезом элементов. Смеси очень тонких порошков нагревали в индукционной печи под аргоном или защитным газом до нужной температуры: от 1900 до 2400° в зависимости от рода силицида. Испарение кремния приводило к незначительной потере веса. Тигли готовили из молибдена, окиси алюминия или силицида тантала. Ни в одном случае

Таблица 41

Способы получения силицидов и твердых растворов силицидов
(Киффер)

Способы	Схемы реакций
Синтез компонентов: сплавнение спекание (горячее прессо- вание)	$Me + Si \rightarrow Me Si$ $(Me II + Si \rightarrow Me Si + H_2)$
Взаимодействие металлических окислов с Si, SiC (силикаты) и углеродом	$Me O + Si \rightarrow Me Si + Si O_2$ $Me O + Si C \rightarrow Me Si + CO$ $Me O + Si O_2 + C \rightarrow Me Si + CO$ Me-силикаты + C \rightarrow Me Si + CO
Алюмино- и магниетермические	$Me O + Al(Mg) + Si O_2 + S \rightarrow$ $\rightarrow Me Si + Al(Mg) S_{\text{шлак}}$
Медносилицидовый	$(Cu-Si) + Me \rightarrow Me Si + Cu$ $(Cu-Si) + MeO \rightarrow Me Si + (Cu +$ $+ CuO \cdot SiO_2)$
Электролиз расплавов	$K_2SiF_6 + Me O \rightarrow Me Si + KF$
Осаждение из газовой фазы	$Me + SiCl_4 + H \rightarrow Me Si + HCl$

не было оплавления; очевидно, температура плавления лежит на несколько сот градусов выше 2000°. Кристаллическая структура полученных соединений определена рентгеноструктурным анализом.

Фундаментальные исследования были проведены с целью построения соответствующих диаграмм состояния. К этим исследованиям относится работа Киффера и Червенка [11] о системе Mo—Si; ими отмечено существование отдельных фаз. Авторы использовали чистые исходные компоненты в виде тонких порошков (<0,06 мм); смешивание вели в мельницах мокрого размола. Образцы изготовляли горячим прессованием в графитовых матрицах под давлением около 200 кг/см² при 1100—1500°, и нагревали в печи Тамманна. Образование силицидов происходит экзотермически; при этом возникает усадка, отмечаемая смещением пуансона. В целях гомогенизации образцы подвергали последующему отжигу. Температуры плавления определяли на

Свойства изоморфных силицидов (Киффер)

Металл	Периоды решетки, Å		Процент кремния и тип решетки	Плотность г/см ³	Темпера- тура плавления °C	Микротвер- дость кг/мм ² (нагрузка 100 г)		
	a	c						
Молибден	3,200	7,861	(тип MoSi ₂ ; тетрагональная)	6,12	2030 ± 50	1290		
	3,212	7,880		9,3			2150 ± 50	1090
Ванадий	4,562	6,359	(тип CrSi ₂ ; гексагональная)	4,42	1750 ± 30	1090		
				5,29			1950 ± 50	1050
				8,83			2400 ± 100	1560
				4,4			1570 ± 40	1150
Ниобий	4,785	6,576	52,4	4,42	1750 ± 30	1090		
Тантал	4,773	6,552	37,7	5,29	1950 ± 50	1050		
Хром	4,422	6,351	23,7	8,83	2400 ± 100	1560		
			51,9	4,4	1570 ± 40	1150		
Ванадий	4,712	—	(тип Cr ₃ Si; кубическая)	15,5	Не опред.	Не опред.		
				15,3			» »	» »
				8,9			2050 ± 50	1310
Хром	4,555	—	15,3	6,52	» »	» »		
Молибден	4,890	—	8,9	8,4	2050 ± 50	1310		

5 образцах типа Зегера в печи Тамманна под водородом. Строение сплавов установлено по данным рентгеноструктурных и металлографических исследований. На основе всех результатов получена диаграмма Mo — Si, показанная на рис. 149.

Диаграмма состояния W — Si построена Киффером, Бенесовским и Галлистом. Для получения образцов здесь также был использован метод горячего прессования смесей вольфрама и кремния, полученных в результате мокрого размолла. Давление прессования 200 кг/см², температура 1100—1400°, пресс-формы графитовые. По мере нагревания происходила усадка. Гомогенизирующий отжиг проводился при 1000—2000°. Часть образцов изготовляли сплавлением в вольфрамовых тиглях. Температуры плавления определяли на образцах, имевших форму конусов Зегера. По данным дебаграмм и микроструктуры построена диаграмма, показанная на рис. 150.

Цилиндрические образцы различного состава подвергали окислению на воздухе в течение 4 час. при 1500° (нагрев в печи Тамманна при слабом токе воздуха). Окалиностойкость определяли по внешнему виду образцов и изменению их веса. Окарино-

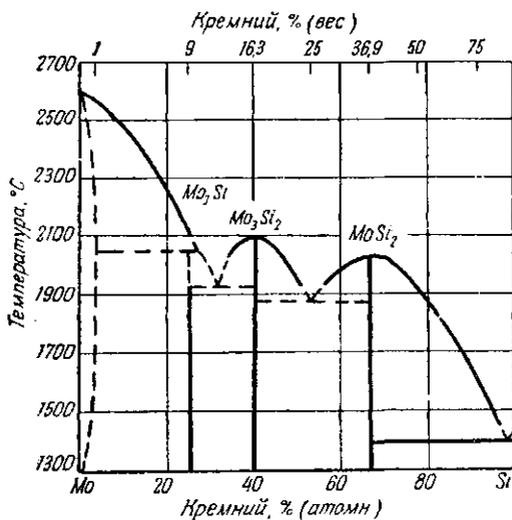


Рис. 149. Диаграмма состояния кремний — молибден (Киффер и Червенка)

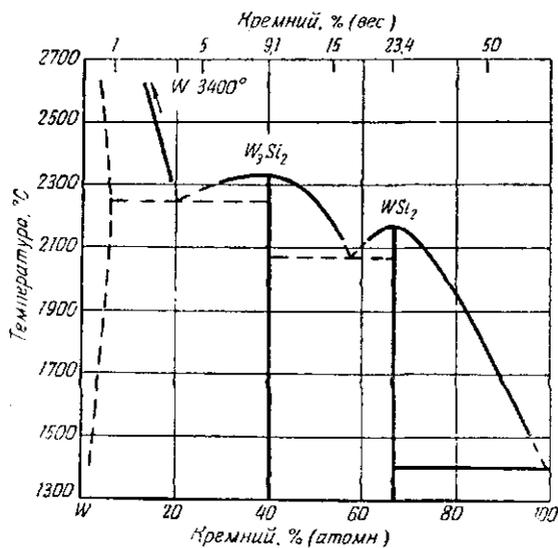


Рис. 150. Предположительная диаграмма состояния вольфрам — кремний (Киффер, Бенесовский и Галистл)

стойкими оказались образцы, богатые кремнием, примерно состава $W\text{Si}_2$. Образцы с содержанием кремния более 60% оказались слишком легкоплавкими и не представляли поэтому интереса.

Кроме того, были изготовлены и исследованы смеси дисилицидов молибдена и вольфрама. Оба соединения изоморфны и имеют сходные размеры кристаллической решетки. Заслуживает внимания явно выраженный минимум на кривой окалинообразования для смеси 80 $W\text{Si}_2$, 20 $Mo\text{Si}_2$. На окалинстойких образцах этих смесей, как и на чистом дисилициде молибдена, наблюдается образование стекловидного прочно удерживаемого поверхностного слоя.

Исследования окалинстойкости были продолжены на силицидах других металлов IV—VI групп (табл. 43). Наибольшее сопротивление окислению показали дисилициды титана и ванадия, на поверхности которых также образовывался стекловидный слой, играющий важную роль в процессе окисления. Этот слой должен быть достаточно плотным, прочно спеленным с основой, газонепроницаемым и пластичным при высоких температурах.

Таблица 43

Окисление силицидов после четырехчасового нагрева при 1200° на воздухе (Киффер, Бенесовский и Галлиста)

Силициды	Прибыль (+) или убыль веса (-) г/см ²	Характеристика поверхностного слоя
IV группа: $Ti\text{Si}_2$ $Zr\text{Si}_2$ $Th\text{Si}_2$	+0,0003 +0,042 +0,073	Прочно связанный, стекловидный Металлически хрупкий, уплотненный Желтоватый, рыхлый
V группа: VSi_2 $Nb\text{Si}_2$ $Ta\text{Si}_2$	+0,0049 -0,054 -0,051	Стекловидный, прочно связанный Желтоватый, рыхлый Рыхлый, серый
VI группа $Cr\text{Si}_2$ $Mo\text{Si}_2$ $W\text{Si}_2$ $Mo\text{Si}_2$ $W\text{Si}_2$	+0,051 +0,0003 -0,017 +0,0009* -0,023*	Зеленоватый, пористый Прочно связанный, топкий стекловидный Стекловидный, прочно связанный То же Стекловидный, не очень прочно связанный

* Температура окисления 1500° .

рах. Слой содержит большое количество SiO_2 , что способствует получению легко размягчающегося стекла. Этим объясняется так называемое явление «самозалечивания» трещинок, возникающих при механической обработке или резком охлаждении, уже отмечавшееся другими исследователями.

На основе своих данных авторы сделали ряд выводов об окислостойкости силицидов при $1200\text{--}1700^\circ$. Так, для получения стекловидного поверхностного слоя необходимо определенное соотношение между количествами окислов кремния и металла, образующихся при окислении. Окисел металла должен растворяться в кремнекислоте и оставаться в растворе при охлаждении. В процессе окисления может временно образоваться легкоплавкая эвтектика, которая будет оказывать расстекловывающее действие. Поверхностный слой не должен терять своей стекловидности, чтобы возможно было «самозалечивание» повреждений.

Структуру промежуточных фаз, встречающихся в системе цирконий — кремний (Zr_5Si_3 , Zr_2Si), рентгенографически исследовали Шахнер, Новотный и Махеншалк [12]; они установили кристаллический тип (D_{8h} и C_{16} соответственно) и размеры решетки.

Киффер, Бенесовский и Шрот [13] исследовали ряд сплавов системы хром — кремний и некоторые твердые растворы, полученные как плавлением, так и горячим прессованием. В качестве исходных материалов были использованы сравнительно чистый хром ($>99\%$) и кремний с примесью до $1,3\%$ железа. Сплавы с содержанием кремния $>60\%$ (вес.) с трудом поддавались горячему прессованию; сплавы с содержанием кремния 90% и более можно было получить лишь плавлением (в тигле из спеченного корунда, в токе водорода). Определяли плотность, твердость, температуру плавления и электропроводность образцов. Дебаеграммы подтвердили уже известные структуры соединений CrSi_2 , CrSi и Cr_2Si . В области около $73,5\%$ (вес.) хрома была обнаружена новая, еще не индцированная фаза, устойчивая только ниже 850° и отвечающая, по-видимому формуле Cr_3Si_2 или Cr_2Si . Металлографические исследования также подтвердили полученные результаты. На этом основании построена диаграмма состояния исследованной системы (рис. 151). Силициды хрома при нагреве на воздухе не образуют прочной газонепроницаемой поверхностной пленки.

Были также исследованы системы $\text{CrSi}_2\text{—TiSi}_2$, $\text{CrSi}_2\text{—TaSi}_2$ и $\text{Cr}_3\text{Si—Mo}_3\text{Si}$. Образцы готовили из соответствующих смесей порошков горячим прессованием. Непрерывный ряд твердых растворов образуют лишь Cr_2Si и Mo_2Si . Во всех трех изученных системах обнаружен отчетливый минимум значений электропроводности. Исследование окалинообразования показало

ло, что присадка $TiSi_2$ и $CrSi_2$ повышает устойчивость последнего. Смеси 60—80% (вс.) $TaSi_2$ с $CrSi_2$ более окалиностойки,

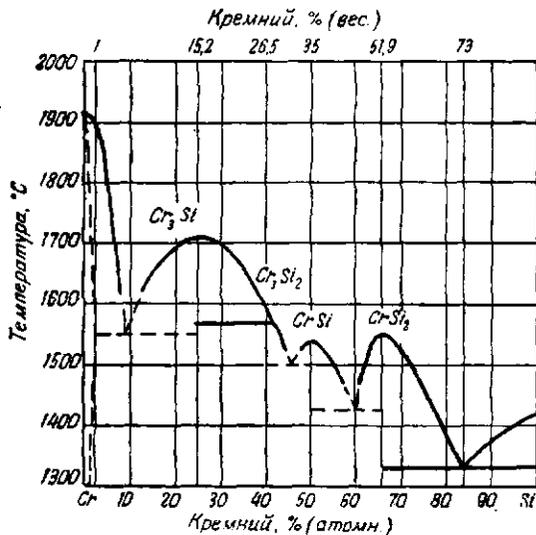


Рис. 151. Предположительная диаграмма состояния хром—кремний (Киффер, Беневский и Шрот)

чем исходные компоненты. Смеси Mo_3Si и Cr_3Si не дают удовлетворительных защитных пленок в отличие от окалиностойких сплавов системы $CrSi_2—MoSi_2$, богатых дисилицидом молибдена.

БОРИДЫ

При изыскании жаропрочных материалов на первых порах много работ было посвящено боридам переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы элементов. Табл. 44, позаимствованная из работы Киффера [14], дает представление о способах получения боридов и их твердых растворов.

Обзор структур и химических свойств боридов переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы элементов дают Шварцкопф и Глезер [15]. Высокие температуры плавления боридов металлов затрудняли развитие этих материалов. Начиная с 1946 г. ими усиленно занимался Шварцкопф. В первую очередь были созданы установки и приборы (для горячего прессования, вакуумная, плавильная и измерительная аппаратура и т. п.), необходимые для получения и исследования таких тугоплавких материалов, как бориды.

Таблица 44

Способы получения боридов и их твердых растворов
(Киффер)

Способы	Схемы протекающих реакций
Синтез компонентов: плавлением горячим прессованием	$Me + B \rightarrow MeB$ $(MeH + B \rightarrow MeB + H_2)$
Металлотермия (Al, Mg, Si)	$MeO + B_2O_3 + Al (Mg, Si) \rightarrow MeB +$ $+ Al (Mg, Si)\text{-окислы}$
Восстановление окислов (Me + B) углеродом	$MeO + B_2O_3 + C \rightarrow MeB + CO$
Боркарбидный	$Me (MeO, MeH, MeC) + B_4C + B_2O_3 \rightarrow$ $\rightarrow MeB + CO$
Электролиз расплавов	$MeO + \text{бораты щелочн. (щел. зем.) } M$ $+ \text{фториды щелочн. (щел. зем.) } M$ $\rightarrow MeB + \text{соответствующие смеси}$
Выделение из газовой фазы	$Me (Me\text{-галлоид}) + B\text{-галлоид} + H_2 \rightarrow$ $\rightarrow MeB + \text{галлоидводородные соедине-}$ ния

Шварцкопф и Глезер установили наличие двенадцати различных типов структур боридов (см. табл. 45).

Структуры соединений с одинаковыми формулами не обязательно изоморфны. Неоднотипны также бориды металлов одной и той же группы. Наиболее устойчивыми боридами металлов IV группы являются соединения типа MeB_2 (дибориды). Все бориды металлов V группы должны быть устойчивыми при комнатной температуре.

Фазовые превращения боридов металлов VI группы снижают в отдельных случаях их температурную устойчивость. Данные с температурах плавления боридов металлов позволяют заключить, что связи между металлами данной группы и бором тем прочнее, чем больше атомный вес металла; внутри же периода с повышением атомных весов связи ослабевают.

Кристаллические структуры боридов металлов
(Шварцкопф и Глезер)

Металл	Формулы боридов с соотношением Me : B												
	3 : 1	2 : 1	2 : 1	3 : 2	1 : 1	1 : 1	1 : 1	3 : 4	1 : 2	2 : 5	2 : 5	1 : 12	
Титан			×		×					×	×		×
Цирконий					×					×			
Гафний					×					×			
Ванадий							×			×			
Ниобий	×		×				×			×			
Тантал	×		×				×			×			
Хром		×		×			×			×			
Молибден			×	×			×			×		×	
Вольфрам			×				×			×			
Тип			Fe ₂ B	Cr ₃ B ₂	NaCl	CrB	MoB	Ti ₃ B ₄	TiB ₂	W ₂ B ₅	Mo ₂ B ₅	UB ₁₂	
Структура	Не определена	Не определена	Тетрагональная	Не определена	Кубическая	Орторомбическая	Тетрагональная	Орторомбическая	Гексагональная	Гексагональная	Ромбоэдрическая	Кубическая	

Дибориды металлов IV и V групп и все бориды металлов VI группы более инертны, чем соответствующие карбиды. Эти бориды можно получить в присутствии углерода. За исключением бориды хрома, образование других боридов возможно по реакции между соответствующим металлом и нитридом бора при температурах выше 1500°.

Бориды также можно получать по реакции между бором и соответствующим силицидом. Кислород воздуха постепенно разлагает бориды на окислы металла и бора.

Бориды переходных металлов IV, V и VI групп удовлетворяют правилу Юм-Розери об образовании твердых растворов: полная взаимная растворимость наблюдается лишь между изоморфными фазами, если разница в атомных радиусах соответствующих металлов не превышает 15%.

Из всех рассмотренных боридов наибольшее практическое значение приобрел борид хрома, применяемый в качестве присадки к плавляемым твердым сплавам. Применимость бориды хрома в качестве жаропрочного материала (до 816°) исследовал Зиндебанд [16]. С помощью рентгеноструктурного анализа он установил, что в области составов от 12 до 20% бора образуется

лишь одно интерметаллическое соединение (моноборид), кристаллизующееся в ромбической решетке. Образцы, которыми он пользовался, были получены различными способами: алюмини-термическим путем из окислов бора и хрома, восстановлением этих окислов углеродом и кремнием и, наконец, электролизом расплавленных боратов.

Удельный вес бориды хрома определен разными исследователями от 5,4 до 6,7 г/см³; по Зиндебанду 6,15—6,20 г/см³ (при 18°). Химическая устойчивость этого бориды против действия кислот (соляной, серной, плавиковой, азотной и хлорной) очень высока. Расплавленная перекись натрия и смеси нитритов и карбонатов, наоборот, легко растворяют борид хрома. Твердость его составляет около 8,5 единиц шкалы Мооса.

Исследована возможность прессования бориды хрома с металлической связкой. Холодное прессование возможно лишь при содержании бориды не выше 75%; после прессования проводят спекание в водороде при 1500°. Получаемый материал обладает низкой плотностью и неудовлетворительными физическими свойствами. Причина — высокая твердость и малая пластичность боридов. Более успешными были опыты горячего прессования при температурах выше плавления вспомогательного металла (связки). Прессование проводили в графитовой пресс-форме, расположенной между двумя медными электродами с нагревом непосредственно через шихту без применения защитной атмосферы. Давление прессования около 160 кг/см²; время нагрева 1—2 мин. Лучшей металлической связкой оказался никель. Зиндебанд считает наилучшим состав 85 CrB + 15 Ni. Тонко измельченный в шаровой мельнице, лучше всего до размера частиц 3—5 мк, порошок бориды хрома прессовали в плоские штабики 25×10××5 мм.

Были измерены твердость по Роквеллу и прочность при изгибе при комнатной температуре, а также твердость, прочность при растяжении и сопротивление коррозии на воздухе при повышенных температурах. Данные о твердости бориды хрома с различной связкой даны в табл. 46; изменение твердости, замеренной при высоких температурах, показано на рис. 152. Там же для сравнения приведены результаты испытаний других жаропрочных сплавов.

Жаропрочность бориды хрома при 816° составляет едва 1/4 жаропрочности литого витеаллиума (0,2% C; 28% Cr; 2,5% Ni; 62% Co; 5,5% Mo и 1% Fe). При температуре около 1080° в системе CrB — Ni образуется жидкая фаза, и применение такого материала при этих условиях становится невозможным. Но даже и при несколько более низких температурах наблюдается снижение прочности, вызываемое появлением легкоплавких составляю-

Таблица 46

Лучшие значения прочности механических свойств образцов борида хрома (85%), спеченных с различными металлическими связками (15%) (по Зиндебанду)

Связующее	Прочность при изгибе кг.мм ²	Твердость по Роквеллу
Никель	86,5	87,4
Никель-медь (70 : 30)	84,4	86,7
Никель-хром (60 : 40)	79,5	88,1
Кобальт	56,3	90,5

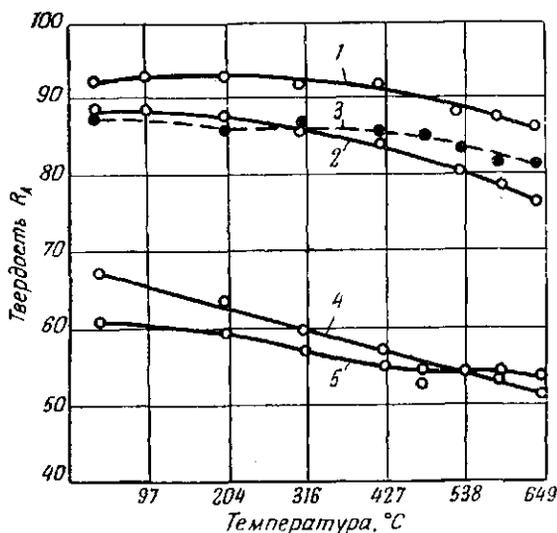


Рис. 152. Твердость борида хрома в зависимости от температуры (Зиндебанд):

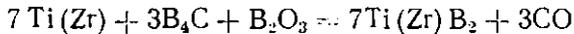
1 — ВК6; 2 — ВК13; 3 — 70% борида хрома, 30% никеля; 4 — Виталлиум (литой); 5 — Хастеллой (литой)

щих. Применение такого материала ограничено поэтому температурой 950°.

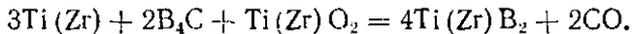
Свойства боридов переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы и особенно боридов титана и циркония исследовали Киффер, Бенссовский и Хонак [17]. Они отметили, что бориды металлов этих групп (сюда относятся титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, и вольфрам; торий и уран, по последним данным, относится к другим группам периодической системы) обладают высокой температу-

рой плавления и высокой твердостью, хорошей электропроводностью и химической устойчивостью.

Для получения боридов титана и циркония был применен «борокарбидный» метод, т. е. в качестве исходного продукта служил карбид B_4C (78% бора). Титан или цирконий смешивали с карбидом бора в надлежащих пропорциях и нагревали до 2000° . Чтобы обеспечить использование в реакции карбида бора до конца, к смесям добавляли окислы бора или титана (циркония). При этом B_2O_3 сильнее окисляет углерод, чем TiO_2 (ZrO_2). Реакции протекают по следующим уравнениям:



и



Этим способом был получен ряд сплавов. Содержание углерода в конечных пробах составляло около 0,26% в TiB_2 и 0,22% в ZrB_2 . После тонкого размола такого продукта с присадкой 10% B_2O_3 , повторного прессования и нагрева до 2000° удавалось получить содержание углерода ниже 0,08%. Примеси железа легко удаляются кислотой при промывке.

Опытные образцы обоих боридов готовили горячим прессованием (200 кг/см^2 ; 2,5 мин.); брикеты оказались все еще слегка пористыми. Сравнительное определение температуры плавления (параллельно с другими тугоплавкими веществами) дало следующие результаты: TiB_2 — около 2900° ; ZrB_2 — около 3000° . Эти температуры существенно выше, чем у боридов хрома, молибдена, вольфрама и ванадия. Только бориды тантала и ниобия плавятся при температуре более 3000° .

Твердость исследованных боридов также очень высока, значительно выше твердости других боридов. Так, микротвердость диборида титана составляет около 3400 кг/мм^2 , диборида циркония — 2200 кг/мм^2 .

Брюэр, Сэйер, Тсплетон и Даубен [18] исследовали тонкую структуру боридов церия, титана, хрома, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, тория и урана. Они установили, что наиболее устойчивы бориды элементов периодической системы в области, ограниченной титаном, ниобием, молибденом, вольфрамом, актинидами и редкими землями.

Подвергавшиеся исследованию соединения были получены методами порошковой металлургии из соответствующих смесей. Нагрев проводили в молибденовом тигле в высокочастотной печи. Реакция начиналась в области температур $950-1250^\circ$; выделявшееся тепло повышало эту температуру до 2500° . Как правило, получался порошкообразный продукт; лишь в отдельных случаях наблюдалось образование небольших количеств эвтектического расплава.

В табл. 47 приведены данные о химическом составе и структуре исследованных боридов. Бориды молибдена и вольфрама весьма тугоплавки, но их химическая стойкость ниже, чем других боридов. Наиболее перспективны монобориды тантала и ниобия, обладающие температурой плавления выше 2000° . Сходны с ними диборид циркония и тетраборид церия. Оба бориды вольфрама W_2B и WB не удовлетворяют высоким требованиям; аналогично ведут себя бориды молибдена, имеющие, однако, более низкую температуру плавления.

Глезер [19] получил чистый безуглеродистый борид циркония горячим прессованием при температуре более 2500° и определил его удельное электросопротивление. Значение последнего обычно принимали равным $9,2$ мком. см; однако данные различных авторов заметно расходились.

Исходный порошок был получен электролизом расплава по методу Эндрю (см. табл. 45). Размер частиц порошка около 5 мк в поперечнике. Образцы размером $250 \times 10 \times 10$ мм получали в графитовых пресс-формах, нагреваемых непосредственным пропусканием электрического тока в течение $30-180$ сек.; давление прессования около 200 кг/см². Относительная плотность таких образцов составляла $0,87-0,95$ (уд. вес компактного борида циркония считают $6,09$ г/см³). При температуре процесса 2800° получали образцы с относительной плотностью $0,93-0,95$. С повышением температуры удельное электросопротивление брикетов диборида циркония падает. На рис. 153 показана зависимость между удельным электросопротивлением и длительностью процесса горячего прессования при различных температурах. На величину удельного электросопротивления влияет пористость и взаимодействие между боридом и графитом пресс-формы. В образцах с относительно высокой плотностью влиянием пористости можно пренебречь. Взаимодействие с графитом наступает лишь при 2865° . Глезер считает, что это взаимодействие имеет механический характер — борид заходит в поры графитовой пресс-формы. Это подтверждается и тем, что привес углерода не превышает $0,3\%$.

Глезер подтверждает правильность названной выше величины удельного электросопротивления диборида циркония ($9,2$ мком. см). Измерение электросопротивления — чувствительнейший метод контроля процесса спекания. Температура плавления диборида циркония определена около 3000° . Предел прочности при изгибе $17,6$ кг/мм².

Исследованием боридных фаз занимался далее Стейниц [20]. Соединения бора с переходными металлами IV, V и VI группы периодической системы, за исключением моноборидов титана и тантала, могут быть получены путем нагрева соответствующих смесей в графитовых тиглях. В системе Mo — B установлены

Таблица 47

Изоморфные боридные фазы^{1*}
(Брюэр и др)

	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Тетрагональная W_2B</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Mo_2B</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Ta_2B</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Тетрагональная WB^{2*}</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">MoB^{2*}</div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Гексагональная^{2*} $W_2B_6^{3*}$</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Ромбоэдрическая^{4*}</div>
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">(TaB_m)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">(NbB_m)</div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Орторомбическая TaB</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Nb</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Орторомбическая (Ta_3B_4)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">(Nb_3B_4)</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Гексагональная^{2*} TaB_2</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">NbB_2^{2*}</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">ZrB_2</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">TiB_2</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">UB_2</div>
	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Кубическая^{5*} UB_{12}</div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Тетрагональная UB_4</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">CeB_4</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">ThB_4</div>	
		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">Кубическая CeB_6</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">ThB_6^{5*}</div>		

^{1*} В скобках показаны соединения с ограниченной областью устойчивого существования.

^{2*} Расширенная гомогенная область.

^{3*} Только неупорядоченные структуры.

^{4*} Возможны две фазы.

^{5*} В данной работе не установлено.

две модификации моноборида молибдена; кроме того, имеется диборид молибдена, изоморфный с диборидом циркония, кристаллизующимся в гексагональной решетке. Моноборид молибдена растворяется в монобориде хрома по меньшей мере до 50% (вс.). Монобориды молибдена и вольфрама обладают очень большой растворимостью в дибориде циркония, во всяком случае в присутствии бора. Несмотря на существенные различия кристаллической структуры, карбиды и бориды молибдена и вольфрама по устойчивости близки друг к другу.

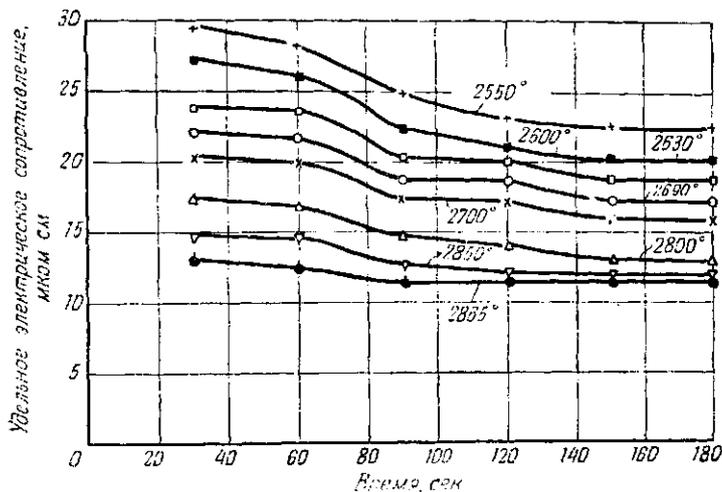


Рис. 153. Электросопротивление боридов циркония (без связи) в зависимости от длительности спекания при различных температурах (Глезер)

О структуре диборидов титана, хрома, ниобия, тантала и ванадия сообщают Нортон, Блюменталь и Зиндебанд [21]. Представлены данные о периодах решеток; расчетной и фактической плотности диборидов циркония, ниобия, титана и ванадия, а также об удельном электрическом сопротивлении, теплопроводности (при 200°) и соотношении Видемана — Франца для диборидов циркония и титана. Из всех этих данных следует, что изученные бориды имеют металлический характер.

Стейниц и Бишлер [22] установили наличие новых тройных соединений боридов. Это исследование имело целью прозреть возможность применения боридов металлов в качестве компонентов твердых сплавов. В сопоставлении с вольфрамокобальтовыми твердыми сплавами здесь, однако, имеется принципиальное отличие, так как первые нужно рассматривать как псевдобинарную систему WC+Co. То же относится к системе карбид титана — ни-

кель, так как и кобальт и никель не образуют простых карбидов. Наоборот, в системах с бором легко возникают реакции между боридами и металлами группы железа.

Стейниц и Биндер исследовали системы $\text{Mo} - \text{Ni} - \text{B}$, $\text{Mo} - \text{Fe} - \text{B}$ и $\text{Mo} - \text{Co} - \text{B}$. Образцы получали прессованием и спеканием ($1500 - 1700^\circ$) соответствующих смесей. Реакции протекали в графитовом тигле в атмосфере водорода. Можно было также применять бориды в качестве исходных материалов. Полученные тройные сплавы имели составы Mo_2MeB_2 и Mo_2MeB_4 (металл — никель или кобальт; в соединениях второго типа также железа).

Строение сплавов исследовано методом тонкого структурного анализа. Спеченные смеси Mo_2NiB_2 и Mo_2CoB_2 оказались пригодными в качестве режущих материалов. Пластинки из этих материалов можно крепить на стальных державках либо механически (в зажимах), либо с помощью твердых припоев. Это оказалось даже легче, чем крепить карбидные твердосплавные пластинки. Другое возможное применение — износостойкие покрытия деталей, работающих на истирание. По данным авторов, себестоимость производства упомянутых твердых сплавов такая же, как и вольфрамокобальтовых твердых сплавов; однако стоимость исходных материалов в первом случае ниже.

Применению боридов молибдена в качестве режущего материала посвящена также работа Биндер и Роза [23]. Чистые бориды тверды и прочны, но вместе с тем и хрупки, поэтому необходимо применять связующие металлы.

Была исследована пригодность бориды молибдена для связывания с тройным соединением Mo_2NiB_2 , а также со смесью из этого соединения и сравнительно легкоплавкого хромоникелевого бориды. Пластинки для резания получали двумя способами: либо горячим прессованием и шлифовкой, либо холодным прессованием, предварительным спеканием, механической обработкой, окончательным спеканием и шлифовкой. Размеры и форма пластинок такие же, как в обычном твердосплавном производстве. По твердости бориды соответствуют наиболее твердым карбидам. Шлифовать бориды можно лишь алмазными и карборундовыми кругами.

Режущие свойства боридов были проверены на четырех различных материалах: алюминии, латуни, стали и чугуне. Условия резания, например, стали таковы: скорость резания 55—65 м/мин, глубина резания 2,54 мм, подача 0,27 мм. Как оказалось, применение боридов для резания указанных материалов вполне рентабельно. Стойкость боридных инструментов сопоставили со стойкостью обычных твердосплавных пластинок. Стойкость производства пластинок в обоих случаях примерно одина-

кова. При данных размерах последние весят на 33% меньше, чем твердосплавные пластинки на базе карбидов.

Кисселлинг [24] в докладе на 1-ом семинаре Plansee «De re Metallica» сообщил о тройных системах переходных металлов Mn, Fe, Co и Ni с бором. В частности, он занимался соединением металла — бор, прочность которых уменьшается с увеличением атомного номера металла. Автор установил существование области двухфазного равновесия между $(Me^1, Me^2)_2 B$ и $(Me^1, Me^2)B$, причем металл с более низким атомным номером преобладает в более богатой бором фазе.

Глезер и Иваник [25] исследовали псевдобинарную систему $ZrB_2 - TiB_2$. Возможность образования здесь твердых растворов была уже известна; авторы определяли периоды решеток и физические свойства этих растворов. Исходные соединения (бориды) были изготовлены синтезом металла и бора при высокой температуре. Полученные бориды смешивали в определенной пропорции и подвергали либо горячему прессованию, либо холодному прессованию и спеканию. Для достижения равновесных структур, что контролировалось с помощью методов точного структурного анализа, проводили заключительный высокочастотный отжиг. Образцы показали относительную плотность 0,90—0,95.

Было установлено, что изоморфные дибориды титана и циркония образуют непрерывный ряд твердых растворов. Между температурой плавления и составом имеется почти линейная зависимость. Кривая «удельное электросопротивление — состав» имеет максимум при соотношении обоих боридов (молекулярном) 1:1. Глезер и Иваник принимают, что в процессе образования твердых растворов происходит обмен металлических атомов, в то время как положение атомов бора остается практически неизменным. Этому, вероятно, благоприятствует то, что связи металл — бор слабы, а бор — бор более прочны.

Кисселлинг и Лю [26] сообщают об устойчивости боридов хрома, железа и вольфрама в токе аммиака при высоких температурах, а также о наличии до тех пор неизвестного нитрида вольфрама. Они пропускали сухой аммиак через кварцевую трубку, средняя часть которой имела температуру реакции, а концы охлаждались водой. Определенные навески боридов выдерживали при заданных температурах 10—24 часа, после чего быстро удаляли их из зоны реакции. Привес образцов представлял собой увеличение содержания в них азота. Структура была определена рентгенографически. Реакция протекает по следующему уравнению:

борид металла + азот = нитрид бора + нитрид металла.

При более высоких температурах образуется не нитрид металла, а чистый металл.

В системе хром — бор имеется пять различных фаз; все они обнаружены при исследовании. В системе железо — бор имеются фазы Fe_2B и FeB ; вторая из них устойчивее против азота, чем первая. Авторы относят это за счет имеющихся здесь связей бор — бор; также и в других исследованных системах устойчивость боридов растет с повышением содержания бора. В системе вольфрам — бор исследованы две образующиеся фазы. Обнаружено, что кроме известного уже как β -фаза нитрида W_2N возникает еще γ -фаза, состав и структура которой не вполне ясны. Предполагается, что эта фаза кристаллизуется в кубической решетке со 156 атомами вольфрама в элементарной ячейке.

Твердыми растворами боридов и карбидов занимался Глезер [27]. Он исследовал системы, состоящие из углерода, бора и одного из следующих металлов: титан, цирконий, тантал, ниобий, ванадий, хром, железо, горий. Выяснилось, что боридные фазы в общем более устойчивы, чем соответствующие карбиды. Так, при горячем прессовании смесей порошков металл-углерод-бор всегда образуется борид металла независимо от начальных условий. При горячем прессовании смесей титана, хрома, ванадия, тантала или ниобия с углеродом и бором при температурах до 2850° всегда образуется диборид соответствующего металла как основная составляющая. При этом количество диборида не меняется, если в смесь вместо бора дать эквивалентное количество карбида бора. При горячем прессовании смесей системы хром — углерод — бор были получены все возможные боридные фазы. Введенные в шихту карбиды металлов в присутствии бора или карбида бора неизменно переходили в бориды металлов.

В системе титан — бор были найдены две новые фазы — Ti_2B и Ti_2B_5 ; окончательно подтверждено существование моноборида титана.

Была обнаружена новая, высокотемпературная модификация моноборида вольфрама, обозначенная в виде WB^* -фазы. В системе цирконий — бор Глезер обнаружил новую фазу состава ZrB , изоморфную с моноборидом титана; эта фаза встречается лишь при низких содержаниях углерода.

При небольших содержаниях углерода можно без труда получать также монобориды Ta , Ti , Nb , V и Cr .

Боридные фазы с одинаковой химической формулой не обязательно изоморфны. Установлено пять различных структур моноборидов. Электросопротивление диборидов составляет лишь около половины сопротивления моноборидов.

В связи с получением и исследованием весьма твердых боридов, как например борида циркония, Вахтель [28] разработал специальный метод изготовления шлифов боридов. Образец полируют на стеклянной пластинке, которую до того обрабатывают тончайшим карборундовым порошком в мыльном растворе. По-

верхность пластинки становится матовой. Полировку ведут всухую без присадок. Для ускорения процесса полировки образец надо предварительно хорошо прошлифовать алмазным кругом. Механическая полировка продолжается около 15 мин., ручная примерно 30 мин.

Сравнительные микроисследования шлифов, изготовленных ранее применявшимися способами и по методу Вахтеля, показали превосходство последнего.

Вахтель [29] в дальнейшем усовершенствовал свой метод: его можно применять для изготовления металлографических шлифов всех боридов. На полировальную стеклянную пластинку наносят алмазом вдоль и поперек риски, образующие правильную сетку с размером ячейки порядка $12,5 \times 12,5$ мм. Затем на эту сетку напыляют тонкий порошок стекла. В таком виде стеклянная пластинка служит для полировки шлифов.

НИТРИДЫ

На нитриды переходных металлов IV—VI групп периодической системы в последние годы обращают внимание, хотя практического значения они пока не имеют. Проведен ряд исследований

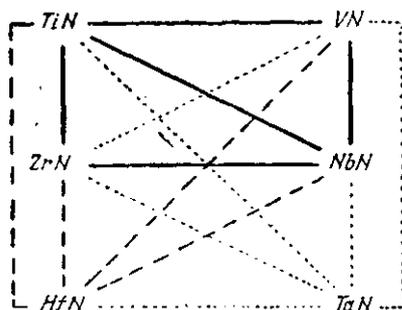


Рис. 154. Взаимная растворимость нитридов металлов IV и V групп периодической системы элементов (Киффер и Бенесовский):

Сплошные линии — полная растворимость, штрих-линии — ограниченная растворимость, пунктир — система не исследована

возможности практического применения нитридов, обладающих высокой твердостью и тугоплавкостью. Следует напомнить, что нитриды используют как присадки к карбидам твердых сплавов. Нитриды обладают металлическими свойствами, как это показывает их хорошая электропроводность.

Важнейшие способы получения нитридов приведены в табл. 48 по данным Киффера и Бенесовского [30]. Из той же работы взят рис. 154 и табл. 49, показывающие взаимную растворимость нитридов и карбидов переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов.

Физические свойства некоторых нитридов, по данным тех же авторов, представлены в табл. 50.

Кемпбэлл, Поуэлл, Новицкий и Гонсер [31] предложили использовать тугоплавкие нитриды как защитные покрытия (на

Таблица 48

Способы получения нитридов
(Киффер и Бенесовский)

Способы	Схемы реакций
Азотизация металлических окислов в присутствии углерода	$MeO + N_2 \text{ (или } NH_3) + C \rightarrow MeN + CO + (H_2O)$
Азотизация металлов	$Me + N_2 \text{ (или } NH_3) \rightarrow MeN + (H_2)$ $MeH + N_2 \text{ (или } NH_3) \rightarrow MeN + (H_2)$
Взаимодействие хлоридов и оксихлоридов металлов с аммиаком	$MeCl_3 + NH_3 \rightarrow MeN + HCl$ $MeOCl_3 + NH_3 \rightarrow MeN + H_2O + HCl$
Разложение аммонийных соединений	$NH_4MeO_3 + NH_3 \rightarrow MeN + H_2O$
Взаимодействие окислов с нитридом кальция	$MeO + Ca_3N_2 \rightarrow MeN + CaO$
Осаждение из газовой фазы	$Me - \text{галлоид} + N_2 + H_2 \rightarrow MeN + \text{галлоидноводородные соединения}$

Таблица 49

Растворимость нитридов и карбидов переходных металлов IV и V групп периодической системы элементов
(Киффер и Бенесовский)*

Нитриды	Карбиды					
	TiC	ZrC**	HfC	VC	NbC	TaC
TiN	+	+(?)	+(?)	+	+	+(?)
ZrN	+	+(?)	+(?)	-	-(?)	+(?)
HfN	+(?)	+(?)	+(?)	+(?)	+(?)	+(?)
VN	+	-(?)	-(?)	+	+	+(?)
NbN	+	+(?)	+(?)	+	+	+(?)
TaN	Δ (?)	Δ				

* Условные обозначения:

+ — полная взаимная растворимость;

 Δ — образование твердых растворов на стороне кубической фазы;

- — отсутствие или сильное ограничение растворимости.

Вопросительный знак поставлен в тех случаях, когда система не исследована и лишь предполагается тот или иной характер растворимости.

** При высоких температурах в присутствии азота неустойчив.

Физические свойства некоторых нитридов
(Киффер и Бенесовский)

Нитриды	Плотность г/см ³	Твердость шкала Мооса	Температура плавления °С	Удельное электроспро- тивление мком см
TiN	5,21	8—9 (1770)* +8	2950±50	21,7
ZrN	6,93	(1510)*	2980±50	13,6
VN	6,04	+9?	2050?	86
NbN	8,4	+8	2050±50	200
TaN	14,1	+8	3090±50	135

* Микротвердость по Квуппу (нагрузка 100 г).

соплах) против окисления при высоких температурах (осаждение из газовой фазы на проволоке). О практическом применении этого предложения пока ничего не известно.

ЛИТЕРАТУРА

- Schwarzkopf, P.—Powder Metallurgy Bull., 1946, v. 1, № 6, p. 86—91.
- Kieffer, R., Benesovsky, F.—Z. Metallkunde, 1951, v. 42, p. 97—106.
- Kieffer, R., Benesovsky, F.—Metall, 1952, Bd 6, S. 171—76, 243—50.
- Kieffer, R., Schwarzkopf, P. Hartstoffe und Hartmetalle. Wien, Springer-Verlag, 1953.
- Kieffer, R., Nachtigall, E. Heraus-Festschrift, 1950, S. 186—205.
- Fitzer, E.—Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1952, Bd 97, S. 81—91.
- Beidler, E. A., Powell, C. F., Campbell, J. E., Yntema, L. F.—J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 21—25.
- Kieffer, R. I Plansee-Semin. De re metallica, S. 236—96.
- Kieffer, R. см. [8]; S. 294.
- Brewer, L., Searcy, A. W., Templeton, D. H., Dauben, C. H.—J. Amer. Ceram. Soc., 1950, v. 33, p. 291—94.
- Kieffer, R., Cervenka, E.—Z. Metallkunde, 1952, Bd 43, S. 101—05.
- Schachner, H., Nowotny, H., Machenschalk, R.—Monatsh. Chem., 1953, Bd 84, Heft 4, S. 677—85.
- Kieffer, R., Benesovsky, F., Schroth, H.—Z. Metallkunde, 1953, Bd 44, S. 437—42.
- Kieffer, R. см. [8]; S. 283.
- Schwarzkopf, P., Glaser, F. W.—Z. Metallkunde, 1953, Bd 44, S. 353—58.

16. Sindeband, S. J.—Metals Trans. AIME, 1949, v. 185, p. 198—202.
17. Kieffer, R., Benesovsky, F., Honak, E. R.—Z. anorgan und allgem. Chem., 1952, Bd 268, S. 191—200.
18. Brewer, L., Sawyer, D. L., Templeton, D. H., Dauben, C. H.—J. Amer. Ceram. Soc., 1950, v. 34, p. 173—79.
19. Glaser, F. W.—Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, p. 51—54.
20. Steinitz, R.—Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, p. 54—56.
21. Norton, J. T., Blumenthal, H., Sindeband, S. J.—J. Metals (Trans. 185), 1949, v. 1, p. 749—51, AIME TP 2689 E.
22. Steinitz, R., Binder, I.—Powder Metallurgy Bull., 1953, v. 6, p. 123—25.
23. Binder, I., Roth, A.—Powder Metallurgy Bull., 1953, v. 6, p. 154—62.
24. Kiessling, R. I. Plansee-Semin., De re metallica, S. 297—302.
25. Glaser, F. W., Ivanick.—Powder Metallurgy Bull., 1953, v. 6, p. 126—32.
26. Kiessling, R., Liu, Y. H.—J. Metals, 1951, v. 3, p. 639—42.
27. Glaser, F. W.—J. Metals, (Trans. AIME), 1952, v. 4, p. 391—96.
28. Wachtell, R.—Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, p. 62—66.
29. Wachtell, R.—Powder Metallurgy Bull., 1953, v. 6, p. 133—34.
30. Kieffer, R., Benesovsky, F. см. [3], S. 171—76.
31. Campbell, J. E., Powell, C. F., Novicki, D., Gonser, D. W.—J. Electrochem. Soc., 1949, v. 96, p. 318—33.

КЕРАМИКОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Э. ШТРОБЕЛЬ и В. РИХТЕР

В последние годы непрерывно возрастает интерес к керамико-металлическим материалам. В специальной литературе эти материалы получили самые разнообразные наименования. В Германии говорят: Metallkeramischen, Keramikmetallischen или Mischkeramischen, иногда Verbundkeramik. В англосаксонских странах приняты названия: ceramets, ceramals, ccerametallics, oxydmetals, metalceramics¹.

Положительное свойство таких материалов — сочетание жаропрочности, твердости и коррозионной стойкости керамики с проводимостью, пластичностью и вязкостью металлов. В ряде случаев этого удалось достигнуть. Получены материалы, которые сохраняют в значительной мере физические, химические и механические свойства компонентов.

До 1948 г. в области производства керамикометаллических материалов было опубликовано мало работ: новая отрасль материаловедения еще очень молода. Композиции из металла и керамики создавались как керамиками, так и металлургами в основном по принципу «каркасов», заполняемых металлической или керамической составляющей. Скаупи [1] разделил все известные к тому времени композиции из металлов и неметаллов, в частности окислов, на две большие группы: а) твердые сплавы, магнитные сердечники, фрикционные материалы, тигли из железа с 15% окиси алюминия и б) электрические нагреватели, состоящие в основном из керамики и небольшого количества тонко распределенного в ней металла; сюда относятся термостойкие порошковые материалы преимущественно из окиси алюминия с 5—20% железа.

Керметы можно получать из обычной керамики и металлических порошков. В качестве примера можно указать на жаропрочные материалы на базе окиси алюминия с 5—20% железа; к ним относится и заменитель хромоникелевой стали, предложенный бельгийским патентом 446 172. Известные керамикометалличес-

¹ В переводе мы пользуемся термином «керамикометаллические материалы» или сокращенно — «керметы». — *Прим. ред.*

кие шлифовальные и режущие материалы можно поставить в один ряд с алмазнометаллическими и коррозионноустойчивыми порошковыми материалами.

Скаупи указывает на основное преимущество керметов перед чистыми керамиками — повышенная вязкость и лучшая проводимость. Скаупи отмечает, что спекание с участием жидкой металлической фазы оправдано лишь в том случае, если металл смачивает неметаллические частицы, т. е. если между металлом и керамикой действуют силы сцепления. Нирмейер [1 а] рассматривает применение порошковых материалов из окиси алюминия и железа для изготовления высоконагруженных деталей турбин как весьма перспективное. По его мнению, структура этих материалов сходна со структурой металлочерамических твердых сплавов, где тугоплавкое металлическое соединение окружено вязким связующим металлом.

По данным Нирмейера, спеченные композиции из окиси алюминия и карбонильного железа обладают длительной прочностью при 700° такого же порядка, как и высоколегированный аустенитный сплав (35% Ni, 15% Cr, 5% W, 4% Mo, 24% Co, 1% Ti, 0,08% C, 0,8% Si, 1,3% Mn, остальное Fe). Автор подчеркивает далее, что с повышением температуры жаропрочность кермета (особенно при малом содержании железа) снижается медленнее, чем стали.

Везер [2] сравнивал жаропрочность композиций из окислов и металлов с жаропрочностью металлов и силикатов. Керамикометаллические материалы можно использовать и в качестве жаростойких покрытий. Такие материалы были предложены для турбинных лопаток.

Хаузер и Хельд [3] рассматривают разработку пластмасс с присадкой кремния или ферросилиция (для улучшения теплопроводности) как развитие порошковой металлургии. Из высокопластичной глины с 65—70% кремния можно обычным способом формовать сосуды емкостью до 1000 л. При еще большем содержании кремния такие массы прессуют или формуют в гипсе. Указанные композиции можно обжигать в обычной атмосфере: их теплопроводность в 15 раз выше, чем фарфора. Кремний, не окисляющийся вследствие образования защитной пленки, можно заменить железом или железной рудой. В этом случае, однако, происходит окисление (независимо от атмосферы отжига) за счет гидратной воды глины. Необходимо поэтому предварительно отжечь глину при низких температурах до полного удаления из нее влаги. В результате получается теплопроводный керамикометаллический материал с высокой химической стойкостью.

Кошуба и Ставролакис [4] различают три рода керметов. К первому виду они относят чистые механические смеси; в процессе передела оба компонента не вступают в реакцию и не рекри-

сталлизируются. Связь достигается через механизм обволакивания, например Be-BeO , Si-SiC . Ко второй группе относятся керметы (например, $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$), в которых между металлом и керамикой образуются так называемые «поверхностные пограничные шпинели». Процесс спекания должен проводиться с таким расчетом, чтобы реакции образования «шпинелей» захватывали лишь поверхностные слои и не приводили к полному исчезновению одного из компонентов. Наконец, третий вид керметов — композиции из компонентов, способных к образованию твердых растворов (например, TiC-Fe).

Металлическими составляющими керметов могут служить железо, никель, медь, хром, вольфрам, марганец и кремний, а также феррохром, ферросилиций, ферровольфрам и ферроалюминий. Температуры плавления этих металлов и сплавов лежат частью ниже, частью выше обычных температур обжига керамики.

В качестве керамической составляющей пригодны все технические сорта керамик, включая тугоплавкие окислы. В американской литературе к керамике причисляют также карбиды и нитриды металлов Киффер и Бенесовский [5] отметили это различие в терминологии.

Обзор применимости различных исходных материалов дает Зауэрэссиг [6].

Рядом исследований установлено, что величина и форма частиц компонентов, а также условия их смешивания оказывают определенное влияние на свойства конечного продукта. Изменяя величину частиц порошков керамики и металла, можно в определенных пределах изменить свойства кермета. Чем меньше частицы металла частиц керамики, тем меньше его требуется, чтобы обеспечить сквозную металлическую связь. Особенно мало требуется металла, если он высажен из газовой фазы в виде тонкой оболочки на частицах керамики. В этом случае даже при малой доле металла во всем объеме образуется сплошная металлическая сетка.

Можно также покрыть частицы металла тонким пористым слоем керамики, содержащей легко восстанавливаемые металлические соединения. При надлежащей термической обработке можно добиться образования в этом случае соединительных «мостиков» из металла.

Плохая прессуемость смесей порошков керамики и металла вынуждает искать новые пути формования изделий; при этом иногда применяют способы, обычные для керамических производств. При использовании пластификаторов возможны и обычные в металлокерамике процессы холодного, горячего и мундштучного прессования. Присаживаемые пластификаторы в большинстве случаев не являются вредными, в противном случае их удаляют при обжиге.

Обычные пресс-формы, используемые в порошковой металлургии, не обеспечивают в данном случае вполне равномерного уплотнения, поэтому из некоторых смесей трудно получить удовлетворительные брикеты.

Сейчас уже широко известен новый способ прессования — гидростатический (см. Кошуба и Ставрослакис [4] и Блекбурн и Шевлин [17]. См. также гл. VII). Для успешного применения этого способа необходима особая предварительная подготовка смеси, состоящая из длительного смешивания, прессования в стальных пресс-формах и последующего повторного размола. После гидростатического прессования брикет подвергают спеканию или же, в случае необходимости, предварительной механической обработке.

При спекании керамикометаллических материалов необходимо обращать внимание на температуру (с учетом температуры плавления самого легкоплавкого компонента смеси) и на атмосферу спекания. Спекание с участием жидкой металлической фазы можно применять лишь при незначительном ее содержании. Связывающая «сетка» образуется легче, если температуры плавления и размеры частиц металла и керамики примерно одинаковы.

Если частицы керамики обволакивает тонкая пленка металла, выбор температуры спекания определяется металлом. Хорошо в этом случае горячее прессование. Об исследованиях в этой области сообщают Клейн и Вульф [7]. Они применяли металлические покрытия SiO_2 , Al_2O_3 и SiC , осаждая металл из газовой фазы: молибден — водородным восстановлением тетрахлорида молибдена; никель — разложением карбонида никеля. Частицы керамики при этом процессе должны находиться в движении (за счет газового потока или механического воздействия). Самый процесс проводили в специальной установке при 650° для молибдена и 235° для никеля. Возможность применения такого процесса ограничивается размерами частиц керамики — они должны быть возможно большими. Температура осаждения паров металла должна быть значительно ниже температуры спекания. На этом основании исключается использование паров железа путем водородного восстановления хлоридов. В опытах по никелированию из газовой фазы карбида титана (карбонил никеля, 235°) вследствие каталитического действия карбида титана наряду с никелем выделялся свободный углерод (за счет разложения CO).

Клейн и Вульф получили композиции из силикатов, металлизированных молибденом, горячим прессованием при 1600° (рис. 155).

Краффт [8] описывает получение керамикометаллических ма-

териалов на основе протекающих с большой скоростью экзотермических реакций. Производят запал смесей металлов, металлических соединений и подходящих в каждом данном случае кислородных соединений (например, нитрозилперхлората). Во время или непосредственно после реакции смесь прессуют под дав-



Рис. 155. Разрез брикета, изготовленного горячим прессованием из частиц SiO_2 , покрытых молибденом. $\times 250$ (Клейн и Вульф)

лением около 100 кг/см^2 . В числе прочих рассмотрена реакция между ангидридом хромовой кислоты и алюминием по уравнению



Для регулирования хода процесса необходимо присаживать к смеси конечные продукты или нейтральные вещества (например, окись магния). При избытке алюминия образуется керамико-металлическая масса из Al_2O_3 , Cr_2O_3 и хрома.

Для управления процессом используют катализаторы, например для алюминия — небольшие количества йода или сулемы. Присадки в процессе реакции испаряются.

Другой пример — смеси алюминия с Fe_2O_3 и Cr_2O_3 с образованием железохромистых сплавов. Реакция протекает чрезвычайно быстро: длительность всего процесса 30 сек. Образовавшийся брикет извлекают из пресс-формы горячим, медленно охлаждают, а затем отпускают для снятия напряжений. Этим способом получают материалы, которые выдерживают сжатие порядка 2 кг/см^2 при 1950° и не поддаются разъедающему влиянию жидких шлаков. С помощью специальных электродов указанные материалы можно сваривать. Область их применения — турбинные лопатки и сопла для горячих газов, работающих под нагрузками при высоких температурах.

Общий обзор высокотемпературной керамики дает Олькотт [8а], отмечающий развитие этой отрасли порошковой металлургии.

Давиль [9] исследовал процессы усадки при спекании смесей из металлов и металлических окислов. Наряду с ростом зерен (Einfortung) при весьма высоких температурах и преобразовании их (Umformung) при относительно низких температурах отмечено значение и «усадки скольжения» (Gleitswindung), происходящей при спекании непластичных материалов в средней области температур (выше $0,5 T_{пл}$; ср. с гл. IV).

Исследования проведены преимущественно на смесях железа с различными металлическими окислами, спрессованных под давлением 300 кг/см^2 в штабики $100 \times 20 \times 10 \text{ мм}^3$. Температура спекания $600\text{--}1500^\circ$. Влияние содержания окислов в шихте на пористость показано на рис. 156. Давиль различает две группы окислов по их поведению при спекании в смеси с железом в атмосфере водорода. Такие легковосстановимые окислы, как TiO_2 , MnO_2 и Fe_2O_3 , уже после короткой выдержки при спекании приводят к усадке брикетов. Смеси с трудновосстановимыми окислами, напротив, дают усадку только при росте зерен, для чего требуется длительное время.

Исследования смесей карбида бора с металлической связкой не дают технических полезных результатов.

Реакции на поверхности раздела подробно исследованы Кингери с сотрудниками [9а]. Он выяснял различные факторы, существенно влияющие на получение и свойства керамикометаллических материалов (исходные материалы, смачиваемость компонентов, химические процессы, размеры частиц).

Экопомос и Кингери [9 б] изучали реакции, протекающие между металлами (никель, молибден, бериллий, кремний, ниобий, титан и цирконий) и окислами (окислы бериллия, титана, тория, магния, циркония и алюминия). Образец металла располагали

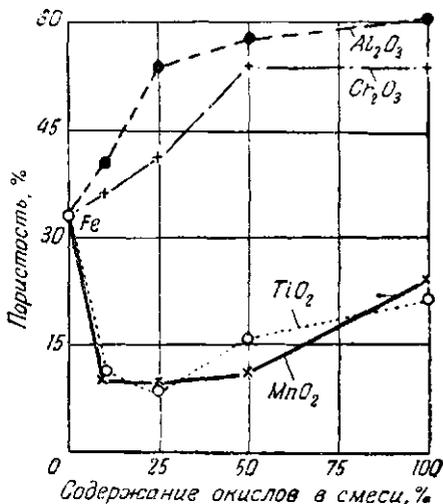


Рис. 156. Усадка смесей железа с различными окислами при спекании, 1200° , 2 часа. (Давиль)

на полированной пластинке окисла (25 мм в поперечнике), сверху закрывали его керамической крышкой (пластинкой) с выемкой и нагревали при низких температурах в вакууме, при высоких — в чистом осушенном гелии. Границы раздела металл — окисел были изучены рентгенографически и металлографически.

Различали следующие возможности:

а) образование на поверхности раздела новой фазы (например, в сочетаниях $\text{Be} - \text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Si} - \text{ZrO}_2$).

б) равномерное разъедание окислов ($\text{Ti} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Zr} - \text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Nb} - \text{TiO}_2$).

в) разъедание окислов по границам зерен и разрыв окисной составляющей (например, Ti на Al_2O_3 , Zr на BeO и Mo на Al_2O_3).

г) отсутствие физических изменений на поверхности раздела ($\text{Ni} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo} - \text{TiO}_2$, $\text{Zr} - \text{ThO}_2$).

Хуменик и Кингери [9в] занимались вопросами поверхностных натяжений, смачивания и сцепления между металлами и керамикой. Работу сил сцепления вычисляли по данным поверхностных натяжений на границе раздела и величине краевого угла жидкого металла на керамической поверхности. Малые краевые углы указывали на хорошую смачиваемость или наличие реакций на поверхности раздела. Так, в водороде кремний и Be_2C через 5 мин. давал малые углы (20°) вследствие реакции. Никель на Be_2C (или графите) в атмосфере гелия показал слабую склонность к смачиванию. Железо на TiO_2 и графите показывает малые углы из-за коррозии. Удельная работа сцепления в тех случаях, когда на поверхности раздела происходили реакции, составляла более 100 эрг/см^2 . Величину удельной работы можно рассматривать как меру склонности соответствующих материалов к взаимной реакции.

Кингери [9г] изучал также влияние небольших количеств кремния в железе на материалы из окиси алюминия. При содержании кремния в железе 0,066% поверхностное натяжение составляло 2000 эрг/см^2 и падало до 1537 эрг/см^2 , если содержание кремния повышалось до 8,72%.

В прямой связи с поверхностной энергией находится адсорбция. Экспериментальные данные показали, что кремний вследствие химической адсорбции мигрирует к поверхности окислов, а не чистых металлов. Это должно объяснить, почему устойчивость керметов из окислов и кремния выше, чем композиций из окислов и железа.

Зейц и Шмекен [10] пытались получить керамикометаллические материалы, устойчивые против жидкой стали и шлаков. Они предположили, что при одинаковом объемном соотношении металла и керамики и примерно одинаково высоких температурах спекания обоих компонентов эти материалы получат структуру, состоящую из двух взаимно проникающих ре-

шеток. Многочисленные эксперименты показали, что различные коэффициенты линейного расширения обоих компонентов не оказывает вредного влияния на образование керамикометаллической композиции. Смеси из карбида молибдена и каолина, карбида молибдена и окиси алюминия, как и смесь карбида кремния с окисью циркония, показали высокую устойчивость против расплавленных доменных шлаков, особенно если применять мелкие исходные порошки.

Авторы исследовали физические свойства различных композиций из Al_2O_3 в качестве керамической и Fe, Ni или Mo_2C в качестве металлической составляющей. При смешивании добавляли органический пластификатор и после разбавления водой подвергали мундштучному прессованию или прессованию в матрицах. Спекание проводили в атмосфере водорода при 1400—1500 или 1800—1900°, а также алюминотермическим путем. В этом случае смеси из порошков железа, окисла железа и алюминия осторожно нагревали, чтобы избежать бурного протекания реакции. Как и Крапф [8], авторы получили свои композиции, не применяя высокотемпературных печей.

В системе Al_2O_3 — Fe максимальную плотность и прочность при изгибе дали составы с 65% (вес.) железа (средний размер частиц окиси алюминия был менее 5 мк). Прочность при изгибе такого материала после спекания при 1450° составила около 2 кг/мм². В результате спекания при 1800—1900°, т. е. при температуре выше температуры плавления железа, образовавшаяся жидкая фаза привела к существенному усилению взаимного спекания частиц окиси, в результате чего спеченный материал имел плотность, близкую к теоретической. Правда, одновременно происходил значительный рост частиц железа.

Зейц и Шмекен установили далее, что при столь высокой температуре спекания можно получить композиции с содержанием не более 59% железа. В противном случае наблюдается выделение корочков железа на поверхности образцов.

Исследования показали, что в образцах с содержанием никеля более 60% (вес.) последний вытеснял окись алюминия, если спекание проводилось при высоких температурах. В образце с 75% никеля сфероидизация частиц металла наблюдалась уже после длительного нагрева при 1200°. Прочность при изгибе этих материалов оказалась еще хуже, чем в системе Al_2O_3 — Fe.

Зейц и Шмекен исследовали также плотность и тепло- и электропроводность упомянутых материалов. В системе Al_2O_3 — Fe в образцах, полученных мундштучным прессованием и спеканием при 1450—1500°, металлическая электропроводность обнаруживается при содержании железа 70% (вес.);

с увеличением количества железа она повышается почти прямолинейно. В образцах, спрессованных в матрицах (спекание такое же), металлическая проводимость наблюдалась уже при 60% (вес.) железа. Если же композиции Al_2O_3-Fe спекать при 1900°, металлическая проводимость появляется даже при 40% (вес.) железа.

В системе Al_2O_3-Ni это явление наблюдается при 60% (вес.) никеля в случае спекания при 1350° и при более низком содержании никеля—50% (вес.), если температура спекания 1900°.

В системе $Al_2O_3-Mo_2C$ нижняя граница для металлической электрической проводимости лежала при содержании карбида молибдена от 40 до 50% (вес.). Интересно, что проводимость композиции 80% $Al_2O_3-20\%$ Mo_2C лучше, чем чистого Mo_2C .

При аналогичных исследованиях Айзенкольба и Рихтера [11] керамическим компонентом были окись алюминия, кварц или фаянс; металлическим—железо. Были изучены условия прессования и спекания, тепло- и электропроводность, структура и прочность при изгибе.

При прессовании керамических смесей с высоким содержанием керамики выяснилось, что можно применять лишь определенное предельное давление прессования, величина которого зависит от состава смеси. Применение более высоких давлений ведет к образованию расклевов.

Подтвердились выводы Зейца и Шмекена [10] о том, что высокотемпературное спекание систем Al_2O_3-Fe (с участием жидкой фазы) можно проводить лишь до определенного предельного содержания железа. Это содержание тем меньше, чем выше температура спекания, так как окись алюминия при этом сильнее спекается, а пористость уменьшается. Металлическая электрическая проводимость была обнаружена после спекания при 1100—1350° вплоть до составов с 65% (вес.) окиси алюминия. В образцах, изготовленных с применением весьма тонкого порошка железа (восстановленного из оксалатов), лучшие значения прочности при изгибе оказались равными 20 кг/мм² (содержание железа 15%; температура спекания 1700—1750°).

Опыты получения композиций из грубого порошка железа и тонкого порошка кварца не дали ничего практически интересного. Более благоприятные результаты показали опыты с применением железного порошка и размолотого фаянса. В результате спекания при 1100, 1200 и 1300° было обнаружено, что по мере повышения температуры снижается доля металла в композиции (нижний предел), необходимая для появления металлической проводимости. Результаты этих опытов приведены на рис. 157.

Образцы с 65% (вес.) керамики имеют свойства полупроводников. С увеличением доли керамики теплопроводность и прочность при изгибе постепенно снижаются; при 70% керамики наблюдается незначительный подъем кривых. Прочность при изгибе образца, спеченного из порошка железа с небольшой присадкой молотого фаянса, часто выше, чем образца, спеченного только из порошка железа.

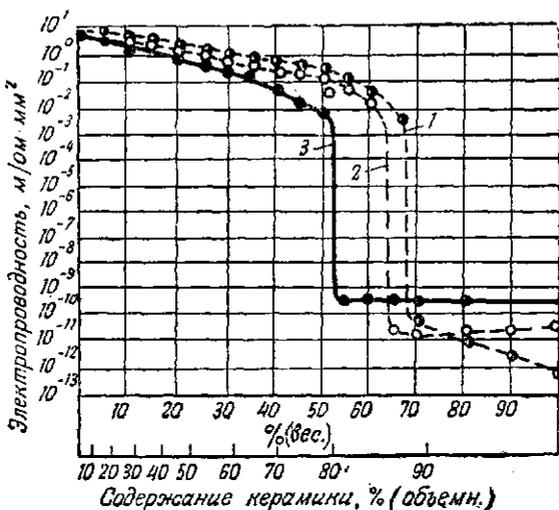


Рис. 157. Электропроводность минералокерамики различного состава (фаянс — железо) после спекания при 1100 (1), 1200 (2) и 1300° (3) (Айзенкольб и Рихтер)

Физические свойства керамикометаллических материалов исследовал также Майер-Хартвиг [12]. Им развиты модельные представления о возможности протекания тока в слоистых, волокнистых и керамикометаллических проводниках. При надлежащей подготовке и термической обработке порошков можно добиться взаимного контакта через систему тонких капилляров металлических частиц. Так создаются полупроводники.

Для получения таких капиллярных полупроводников металлические частицы покрывают тонкой изолирующей пленкой, в которую вмонтированы металлические атомы. Это удастся получить при температурах, когда металл обладает высокой упругостью пара. Для этого же возможно применять специальные меры, основанные на химических процессах. Подготовленный таким образом порошок металла смешивают с керамикой, прессуют и спекают.

Как следует из сообщенных данных, электрическое сопротивление по мере изменения состава непрерывно возрастает в десятки раз. С повышением температуры электросопротивление сначала увеличивается, однако как только керамический компонент становится проводником, сопротивление (при дальнейшем повышении температуры) падает.

Можно получать капиллярные полупроводники различного типа в зависимости от того, насколько разнится проводимость взятых металлов и металлических окислов. Также может изменяться температурный коэффициент (положительный или отрицательный) электросопротивления. Капиллярные «горячие» проводники применяют с отрицательным коэффициентом, «холодные» — с положительным. Во втором случае в качестве керамической составляющей необходимо применять такие материалы, которые проводят электрический ток на холоду (например, соединения серы). Сочетая «горячие» и «холодные» проводники, можно получить, по Мейер-Хартвику, такие материалы, электросопротивление которых не зависит от температуры. Эти полупроводники уже получали в промышленном масштабе для электротехнических целей [12а].

Аналогичными проблемами занимался Хауснер [13]. Он исследовал температурный коэффициент электрического сопротивления керамикометаллических материалов и показал возможность получать эти материалы как с положительным, так и с отрицательным температурным коэффициентом, подбирая компоненты в определенном соотношении в смеси при определенных условиях спекания.

Температурный коэффициент электрического сопротивления связан с величиной последнего. Чем выше сопротивление, тем легче можно получить отрицательное значение температурного коэффициента.

Металл может давать в смесь свободные электроны или же восстанавливать имеющиеся окислы. Хауснер спекал в числе прочих окислы циркония и железа (в атмосфере азота). Присадка меди привела к восстановлению немагнитной окиси железа Fe_2O_3 до магнитной Fe_3O_4 . Такие образцы показали высокое электрическое сопротивление.

Хауснер считает, что композиция на основе Al_2O_3 с небольшим содержанием металла весьма перспективны в качестве коррозионноустойчивых и жароупорных. Во время второй мировой войны получили применение композиции состава $Al_2O_3 - Fe$ с 40—70% (вес.) металла (для турбинных лопаток). Сообщалось также о композициях $Al_2O_3 - Cr$. Согласно Хауснеру, можно получать многослойные материалы, соблюдая следующие условия:

1) применяемые исходные материалы должны иметь при всех температурах одинаково сильную усадку;

2) коэффициенты линейного расширения компонентов смеси (керамики и металлы) должны быть одинаковыми.

Кроме того, благоприятствует получению многослойных материалов химическое взаимодействие металла с неметаллом на поверхности раздела.

Замки керамикометаллических турбинных лопаток делают полностью металлическими; по направлению к хвосту лопатки



Рис. 158. Структура композиции из карбонильного железа и пемзы с постепенным переходом от железа к пемзе ($\times 50$). Спекание под давлением 220 кг/см^2 при 980° , 4 мин. (Фалленбрах)

содержание металла постепенно снижается. В качестве керамической составляющей применяют Al_2O_3 и BeO . Следует упомянуть также о применении подобных материалов в электротехнике для изготовления конденсаторов и контактов. Интересны многослойные материалы с использованием тяжелых металлов (в качестве керамической составляющей служат чаще всего силикаты магния); впрочем надежные результаты при испытании этих материалов не получены.

Фаленбрах [14] приводит пример многослойного материала с равномерным изменением состава. Речь идет о спеченном теле из карбонильного железа и пемзы, в котором осуществлен постепенный переход от железа к пемзе (рис. 158).

В упомянутой уже работе Кошуба и Ставролакиса в качестве керметов исследованы сплавы на базе карбида титана с 5—30% кобальта или 10—30% никеля и небольшими присадками карбидов тантала и ниобия. Предел прочности при изгибе (при комнатной температуре) таких сплавов 80—130 кг/мм^2 . Сплавы на базе карбида титана с хромом, никель-алюминием, а также с 14 и 50%-ным ферросилицием оказались сравнительно простыми. До 1100° окалинстойкость этих сплавов удовлетворительна.

Кронин [15] изыскивал подходящий катодный материал для вакуумных трубок особой конструкции, предназначенных для радарных установок с целью создания переменного высоко-

частотного магнитного поля. Материал должен был обладать высокой температурой плавления и хорошей термостойкостью, а также теплопроводностью.

Из многочисленных исследований материалов с температурой плавления выше 1800° была выбрана композиция, состоящая из окиси тория и молибдена с размерами частиц менее 2 мк . После тщательного перемешивания обоих порошков смесь прессовали в специальной пресс-форме под давлением от $0,35$ до 14 т/см^2 . Спекание проводили в восстановительной атмосфере при $1500\text{--}2200^{\circ}$, длительность спекания была принята в пределах от 5 мин. до нескольких часов. Полученные этим способом материалы имели высокую твердость и были плотными и электропроводными. Их обрабатывали алмазными или карбидными инструментами, полученные пластинки припаивали к державке твердым припоем. Удельное электрическое сопротивление зависело от доли металлической составляющей. Температурный коэффициент положительный. С увеличением содержания металла термостойкость возрастает, что обусловлено повышением теплопроводности. Испытания на термостойкость дали хорошие результаты.

Уэлз [19] исследовал композиции $\text{MgO} - \text{TiC}$. Ранее было найдено, что MgO реагирует с элементарным углеродом или карбидами металлов. MgO и TiC имеют структуру каменной соли с очень малой разницей в размерах решетки. Это обстоятельство позволяет предположить возможность образования здесь твердых растворов.

Уэлз применял хорошо перемешанные порошки окиси магния и карбида титана с размерами частиц около 1 мк . Прессование проводили при давлении $0,9 \text{ т/см}^2$ без присадок. Брикеты спекали при $1600\text{--}1900^{\circ}$ в специальной индукционной печи в атмосфере гелия (см. гл. VII). Данные об уменьшении веса и рентгеноструктурный анализ указали на химическую реакцию.

На рис. 159 приведены данные об убыли веса материала разных составов после нагрева при 1582 и 1692° . Наблюдалось следующее.

1. В указанной области температур MgO и TiC реагируют с образованием (в зависимости от соотношения компонентов) TiO и Mg_2TiO_4 .

2. Карбид титана восстанавливает окись магния, при этом магний заметно испаряется и образуется CO . В более холодных зонах магний снова окисляется.

3. MgO и TiO образуют твердые растворы, подобно TiC и TiO .

Блекбурн и Шевлин [17] получали керметы состава $70\% \text{ Al}_2\text{O}_3 - 30\% \text{ Cr}$. Они использовали тонкие порошки хрома

(около 10 мк) и весьма тонкие порошки окиси алюминия (около 0,8 мк). После длительного смешивания в метиловом спирте просушенную и просеянную смесь прессовали в стальных формах под давлением около 3,9 т/см². Брикеты затем измельчали и повторно прессовали либо в пресс-формах при таком же давлении, либо гидростатически при 2,5 т/см². Для улуч-

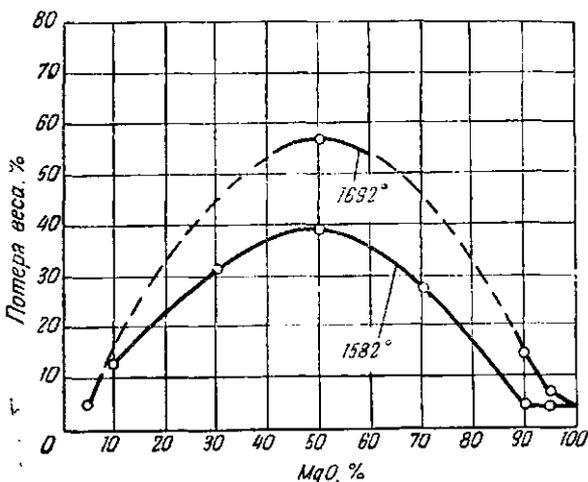


Рис. 159. Окисление (потеря веса) смесей TiC — MgO при отжиге (Уэлз)

шения прессуемости в шихту добавляли органическую смазку, которую удаляли нацело медленным нагревом и 48-часовой выдержкой при 150°. Полученные брикеты спекали длительное время в атмосфере влажного водорода при 1700°.

Были исследованы физические, химические и механические свойства, в частности окалиностойкость и жаропрочность. Приемлемые значения получались при испытаниях вплоть до 1500°. После 100-часового нагрева на воздухе уменьшение прочности не наблюдалось при испытаниях вплоть до температуры 1425°.

Свойства этого материала, по данным Бленкбурга и Шелина следующие:

Термическая усадка, %	13,0—14,5
Пористость, %	< 0,5
Кажущаяся плотность, г/см ³	4,60—4,65
Истинная плотность, г/см ³	4,68—4,72
Кoeffициент линейного расширения при температуре, °C:	
25—800	8,65·10 ⁻⁶
25—1315	9,45·10 ⁻⁶

Теплопередача	Несколько ниже, чем у спеченной окси алюминия
Теплопроводность, ккал/м·°С час	8,3
Термостойкость (10 циклов при 1315°)	хорошая
Окалинистость	отличная до 1510°
Твердость по Виккерсу, кг/мм ²	1100—1200
Модуль упругости при 24°, кг/см ²	3,68·10 ⁶
Ударная вязкость при 24°, кг/см ²	0,034
Прочность при сжатии при 24°, кг/мм ²	225
Прочность при изгибе (слитки), кг/мм ² , при температуре, °С:	
24	38,7
871	30,2
1093	23,1
1316	17,2
Прочность при растяжении (штабики) при температуре, °С:	
24	24,6
871	15,15
1093	13,0
1316	2,23

Термостойкость определяли на десятикратном цикле быстрого нагрева до 1315° с охлаждением на воздухе; испытанные после этого образцы показали повышение прочности на 15—50%. Авторы объясняют это явление поверхностным окислением металла и затягиванием («залечиванием») поверхностных трещинок. После окислительного отжига независимо от условий нагрева наблюдалось повышение прочности при комнатной температуре на 20% и при 870—1100° — на 10%. Испытания при температурах выше 1100° не показали повышения прочности образцов. При температурах выше 1650° материал не выдерживает испытаний на термостойкость.

Была также определена длительная прочность (рис. 160). До 1100° прочность при изгибе мало изменяется в зависимости от длительности приложения нагрузки; при более высоких температурах длительная прочность падает быстрее.

Предложенный материал Блекбурн и Шевлин считают пригодным для применения в конструкциях газовых турбин. Одним из преимуществ этого материала является низкий удельный вес его — 4,7 г/см³.

Аналогичные материалы исследовал Таквориан [17а], описавший различные условия их получения и примеры применения. Автор считает, что хорошие прочностные характеристики композиций Al₂O₃—Cr объясняются образованием твердых растворов Cr₂O₃—Al₂O₃, адсорбируемых частицами хрома (окись хрома образуется при спекании даже при незначительных содержаниях кислорода в атмосфере). В структуре обнаружены также нитриды.

Прочность при изгибе образцов, изготовленных из смеси 50:50 по весу, составила при комнатной температуре 20—22 кг/мм². Такое же значение прочности получено и при 1000°. Модуль упругости E снижается от 29300 кг/мм² при комнатной температуре до 24 800 кг/мм² при 1000°.

В связи с высокотемпературными порошковыми материалами Картер [176] (см. также гл. XIII) в числе других описывает кермет 70% Al_2O_3 —30% Cr. Хорошую связь между компонентами автор объясняет образованием прослойки шпинелей

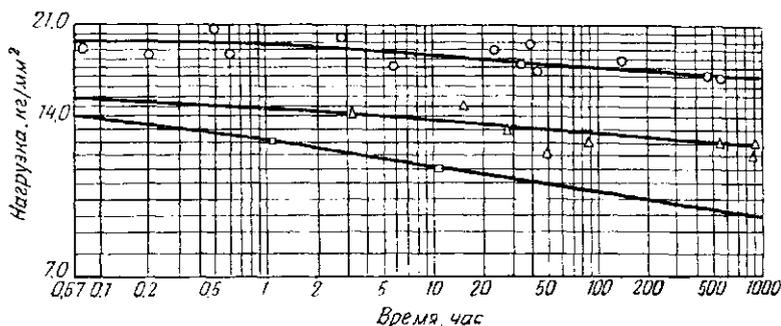


Рис. 160. Прочность при изгибе образцов прямоугольного сечения при повышенных температурах (Блэкбурн и Шевлин):
 O — 983°; Δ — 1094°; □ — 1204°

на границе окись—металл. В окислительной атмосфере на поверхности частиц хрома образуется зеленый налет окислов хрома. Замена хрома карбонильным железом позволяет получать термостойкие материалы, пригодные для изготовления лопаток газовых турбин.

Окалиностойкими и термостойкими материалами занимались далее Мак-Брайд, Гринхауз и Шевлин [18]. Они исследовали керметы на базе карбида титана. В качестве связующего металла применяли хром, железо, кобальт, никель, никель-алюминий и ферросилиций 14 и 50%-ный. Подготовку и прессование смесей проводили в основном так же, как описано в работе Блэкберна и Шевлина [17]. Спекали брикеты при 1650 и 1750° в атмосфере очищенного водорода; нагревали очень медленно — в течение полугода суток. Были определены различные физические свойства, а также испытана окалиностойкость при 1100° (100 час.). Отделенная механическим путем окисная пленка была исследована металлографически и рентгенографически. Окислились лишь края образца.

В композициях TiC—Cr обнаружилось новое соединение Cr_7C_3 . Непосредственно под поверхностным слоем в керметах

TiC — NiAl выявилось преимущественное окисление алюминия и карбида титана. Наружные зоны содержали TiO_2 , а также твердые растворы соответствующего металла и TiO_2 сложного кристаллического строения.

На рис. 161, а показана структура композиции TiC — Cr на рис. 161, б — TiC — Fe, на рис. 162, а — окисная пленка на сплаве 70% TiC + 30% Cr, а на рис. 162, б — край этой пленки.

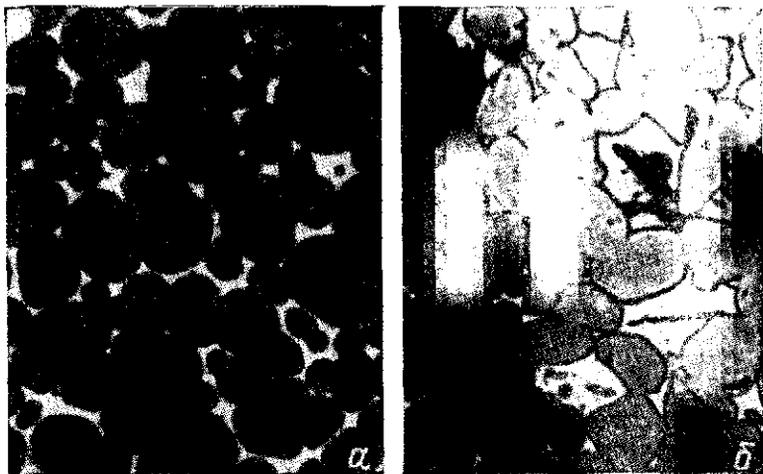


Рис. 161. Микроструктура карбида титана с 10% хрома (а) и 10% железа (б). Темная фаза не индицирована. $\times 1050$ (Мак-Брайд, Грингауз и Шевлин)

Механическая прочность определена при испытаниях на изгиб при комнатной температуре и 1000° . Образцы из карбида титана с добавлением 30% хрома, или 10% железа, или 10% никель-алюминия, или ферросилиция показали более высокие значения прочности при 1000° , чем при комнатной температуре. Так прочность при изгибе образца сплава 70% TiC — 30% Fe составила при 24° $22,5 \text{ кг/мм}^2$, при 1000° — 31 кг/мм^2 . В отличие от этого соответствующие значения для сплава 70% TiC + 30% Fe составляли 67 и 34 кг/мм^2 .

Хауэр, Лондери и Уэлз [19] исследовали керамикометаллические материалы из окиси магния, нитрида титана и никеля. Они получили сначала твердый раствор $MgO — NiO$ (тщательно подготовленные смеси тонкоизмельченных окислов прессовали и спекали при 1540° в течение 6 час.). При соответствующем нагреве окись никеля на поверхности твердого раствора восстанавливалась, а избыточное ее количество оставалось в твер-

дом растворе. После грубого измельчения и добавки нитрида титана смесь в течение 6 час. подвергали мокрому размолу (метиловый спирт) в шаровой мельнице. После сушки и повторного сухого измельчения достигалась желательная степень однородности смеси, которую прессовали гидростатически в резиновой пресс-форме под давлением $2,1 \text{ т/см}^2$, получая заготовки диаметром $19,1 \text{ мм}$, длиной 127 мм . Спекание проводили в индукционной печи под аргоном, пропущенным сначала через нагретую

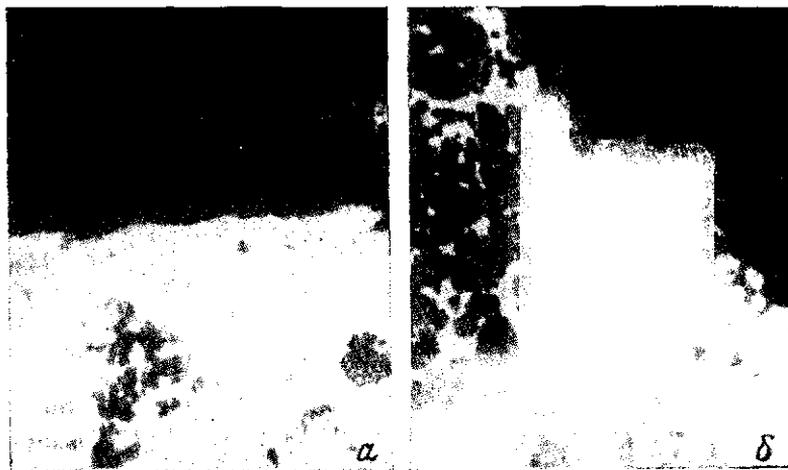


Рис. 162. Сплав $70 \text{ TiC} + 30 \text{ хрома}$ после 100 час. нагрева при 2000° .
 $\times 900$ (Мак-Брайд, Грингауз и Шевлин):

а — окисная пленка на сплаве; б — граница между сплавом и окисной пленкой

стружку кальция и осушенным пятиокисью фосфора; температура спекания около 1590° , время — 1,5 часа, включая 0,5 часа выдержки. Нитрид титана добавляли для того, чтобы обеспечить связь между металлическим никелем и окисью магния. Вместо окиси никеля можно применять порошок никеля, однако окись обеспечивает более однородное распределение металла.

Исследования полученных материалов различного состава (окись магния в пределах 80—50%, нитрид титана 10—40% и окись никеля 10—40%) заключались в определении прочности при изгибе при комнатной и повышенных температурах, усадки, термостойкости и влияния окисления на прочность. Состав 50% MgO , 30% TiNi , 20% NiO удовлетворяет требованиям жаростойкого материала. Прочность при изгибе образцов этого сплава составила: при комнатной температуре $16,3 \text{ кг/мм}^2$; при 816° 14 кг/мм^2 (минимум); при 1320° $21,7 \text{ кг/мм}^2$.

Быстрая циклическая смена температур от комнатной до 1100° улучшала прочность при изгибе. Например, после 9 теплосмен она возросла до $20,2 \text{ кг/мм}^2$; после второй такой же серии теплосмен прочность упала до $15,6 \text{ кг/мм}^2$.

Часть образцов была подвергнута окислительному нагреву при 1100° в течение различного времени до 24 час. включительно. После 6 час. нагрева прочность повышалась примерно на 50%; такая прочность удерживалась и после более длительных нагревов. Было принято, что этот результат объясняется завариванием поверхностных трещинок при окислении.

Аналогичные исследования других составов дали разноречивые результаты. Однако испытания всех образцов показывают существование различных переходных зон от наружной поверхности внутрь образца; их сердцевина, как показывает рентгеноструктурный анализ, не изменяется.

Хамиян и Лидман [20] сообщают о керамикометаллических материалах состава карбид бора — металл. В качестве последнего использовали кобальт, железо, никель и хром. Прочность сцепления этих металлов с карбидом бора была исследована методом спекания в гелии при температурах, превышающих температуры их плавления. Никель не схватывался с карбидом бора в результате спекания при 1620° . Повышение температуры спекания до 1840° привело к проникновению никеля в карбид бора за счет избирательного растворения или какого-то химического процесса; образовывался промежуточный слой. Аналогичные результаты показал кобальт. Спекание при 1705° системы карбид бора — железо привело к образованию слоя, состоящего из B_4C и железа как основы. Опыты с хромом и B_4C показали, что при 1785° хром расплавляется и в отличие от кобальта, никеля и железа вытекает; схватываемость хрома с B_4C оказалось незначительной, образование промежуточного слоя не наблюдалось. Были исследованы прочность при изгибе при различных температурах, плотность, окалинстойкость и термостойкость горячепрессованного B_4C и композиции $\text{B}_4\text{C} - \text{Fe}$. Эти композиции получены гидростатическим прессованием ($0,7 \text{ т/см}^2$) с последующим спеканием при 2065° (1 час).

Образцы карбида бора $84 \times 12,7 \times 6,35 \text{ мм}$ дали прочность при изгибе при комнатной температуре 35 кг/мм^2 ; при $1430^{\circ} - 20 \text{ кг/мм}^2$.

Присадка 36% железа привела к снижению прочности соответственно до 27 и 17 кг/мм^2 .

Термостойкость определяли на образцах $12,7 \times 12,7 \times 6,35 \text{ мм}$, подвергавшихся попеременному быстрому нагреву до 1100° и охлаждению до комнатной температуры. Присадка железа улучшила термостойкость карбида бора. Испытания

окалиностойкости показали, что ни карбид бора, ни композиции карбид бора — железо не могут применяться при температурах выше 870° без защитных покрытий.

Пористость исследованных материалов невысока — около 3,4%. Мак-Шерри [21] сообщил об успешном применении керамикометаллической композиции 77% Сг — 23% Al_2O_3 в качестве защитных кожухов термодпар, используемых в регенераторах мартеновских печей и для измерения температуры расплавленной латуни. Достаточна толщина стенки защитной трубки 3,2 мм; дополнительные защитные устройства не требуются. Хорошая теплопроводность довольно прочного на удар материала облегчает почти безынерционную регистрацию температурных колебаний.

В заключение отметим три интересные работы, появившиеся во время печатания книги.

Вильямс и Меррей [22] опубликовали критический обзор о связях в керметах. Они различают миграцию на поверхности частиц, вызываемую поверхностным натяжением, и обмен, имеющий объемный характер и зависящий от возможного образования твердых растворов.

Рассматривая применимость порошковых материалов в качестве высокотемпературных, Аулт и Дейч [23] отмечают особое значение керметов в области турбиностроения. Здесь же указаны разработанные для этой цели методы испытаний.

Новейшие данные о развитии керамикометаллических материалов даст Глезер [24]. Он предложил сохранить название «керметы» для материалов, состоящих из двух отдельных фаз, отличающихся друг от друга твердостью и температурой плавления. Особое внимание Глезер уделяет керметам на базе карбида титана и боридов металлов. Первые имеют большое практическое значение для деталей, работающих в области температур 870 — 1150° . Боридные же керметы при их отличной окалино- и термостойкости все еще находятся в стадии развития, причем основная задача заключается в улучшении их ударной вязкости. В качестве нового, перспективного высокотемпературного материала Глезер отметил интерметаллическое соединение никель-алюминий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скаурпу, F.—Technik, 1947, Bd 2, S. 157—58.
- 1a. Niermeyer, H.—Arch. Metallkunde, 1948, Bd 2, S. 145—54.
2. Waeser, B.—Werkstoffe und Korrosion, 1953, Bd 4, S. 397—99.
3. Hauser, M., Held, F.—Österr. Chem.—Ztg, 1948, Bd 49, № 10—11, S. 196—97.
4. Koshuba, W. J., Stavrolakis, J. A.—Iron Age, 1951, v. 168, № 22, p. 77—80; № 23, p. 154—56.
5. Kieffer, R., Benesovsky, F.—Metall, 1952, Bd 6, S. 171—76.
6. Saueressig, F.—Chem. Technik, 1950, Bd 2, S. 58—62.
7. Cline, J. E., Wulff, J.—J. Electrochem. Soc., 1951, v. 98, p. 385—87.

8. Krapf, S.—Ber. DKG, 1954, Bd 31, S. 18—21.
- 8a. Olcott, E. L.—Prod. Engng, 1948, v. 193, p. 110—12.
9. Dawihl, W.—Z. Metallkunde, 1952, Bd 43, S. 138—42.
- 9a. Kingery, W. D.—J. Amer. Ceram. Soc., 1953, v. 36, p. 362—65.
- 9b. Economos, G., Kingery, W. D.—J. Amer. Ceram. Soc., 1953, v. 36, p. 403—09.
- 9в. Humenik, M., Kingery, W. D.—J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, p. 18—22.
- 9r. Kingery, W. D.—J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, p. 42—45.
10. Seith, W., Schmecken, H. Heraeus-Festschrift, 1950, S. 218—42.
11. Eisenkolb, F., Richter, W.—Wiss. Z. T. H. Dresden, 1953/1954, Bd 3, Heft 1, S. 71—80.
12. Mayer-Hartwig, E.—Z. Metallkunde, 1951, Bd 42, S. 302—08
- 12a. VDI-Nachr., 1952, Bd 6, S. 4.
13. Haunser, H. H.—Metal Ind., 1948, p. 405—07.
14. Fahlenbrach, H.—Elektrotechn. Z., 1950, Bd 71, S. 295—96.
15. Cronin, L. J.—Amer. Bull. Ceram. Soc., 1951, v. 30, p. 234—38.
16. Ueltz, H. F.—J. Amer. Ceram. Soc., 1950, v. 33, p. 340—44.
17. Blackburn, R. A., Shevlin, T. S.—J. Amer. Ceram. Soc., 1951, v. 34, p. 327—31.
- 17a. Tacvorian, S.—Rech. Aéronaut., 1953, v. 33, p. 51—56.
- 17b. Carter, A.—Metallurgia, 1954, v. 49, p. 8—14.
18. McBride, C. C., Greenhouse, H. M., Shevlin, T. S.—J. Amer. Ceram. Soc., 1952, v. 35, p. 28—32.
19. Hower, L. D., Londerec, J. W., Ueltz, H. F.—J. Amer. Ceram. Soc., 1951, v. 34, p. 309—13.
20. Hamjian, H. J., Lidman, W. G.—J. Amer. Ceram. Soc., 1952, v. 35, p. 44—48.
21. McSherry, P. B.—Iron Age, 1953, v. 172, № 18, p. 100—01.
22. Williams, L. S., Murray, P.—Metallurgia, 1954, v. 49, p. 210—17.
23. Ault G. M., Deutsch, G. C.—J. Metals, 1954, v. 6, p. 1214—30.
24. Glaser, F. W.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1954, Bd 2, S. 59—70.

МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Г. РАССМАНН и Р. ВИТТИГ

Методами порошковой металлургии пользуются при изготовлении магнитных материалов в следующих случаях:

1. Если в состав материалов входит металлическая и неметаллическая составляющие (керметы), а также для изготовления магнитодиэлектриков и постоянных магнитов из ультратонких порошков. Как правило, при этом не применяют термическую обработку. Магнитные свойства керметов значительно отличаются от свойств металлических составляющих в компактном виде.

2. Если метод спекания обладает по сравнению с отливкой преимуществами технологического и экономического характера. Например изготовление металлокерамических магнитов на основе Fe-Ni-Al и Al-Ni-Co (сплавы «ални» и «алнико». — *Прим. ред.*). При этом свойства металлокерамических изделий не отличаются от свойств соответствующих компактных материалов, получаемых плавлением.

3. Если магнитные свойства металлокерамических изделий лучше свойств таких же компактных материалов. Например свойства магнитных материалов, сильно зависящие от наличия примесей, выше у прессованных, чем у литых, так как содержание этих примесей не может быть уменьшено при получении литого материала. Примерами, встречающимися в практике, могут служить материалы на основе железа с низкой коэрцитивной силой для электромагнитных реле или никельжелезные сплавы с определенной текстурой рекристаллизации. Нужные свойства здесь могут быть получены при условии высокой чистоты сплава.

В качестве исходного сырья могут быть использованы карбонильное железо и карбонильный никель, так как порошки из этих материалов содержат в качестве примесей только углерод, кислород и азот, которые можно легко удалить,

В соответствии с магнитными свойствами магнитные материалы подразделяются на следующие группы: магнитодиэлектрики, материалы для постоянных магнитов и мягкие магнитные материалы.

МАГНИТОДИЭЛЕКТРИКИ

Магнитодиэлектрики находят применение в цепях переменного тока звуковой или более высокой частоты в качестве сердечников катушек. Магнитодиэлектрики состоят из ферромагнитной составляющей, частицы которой с целью снижения потерь на токи Фуко изолированы друг от друга. Такая изоляция технически возможна благодаря тому, что ферромагнитный материал применяется в виде порошка. Отдельные частицы отделены друг от друга изолирующими прослойками. Изделие требуемой формы получают прессованием смеси при высоком давлении.

Существует обширная специальная литература, в которой описаны требования к магнитодиэлектрикам и их свойства. Важнейшие из этих исследований изложены в работе Жордана [1]. Подробно рассмотрены потери на гистерезис, токи Фуко и последствие. Такое разделение потерь принято немецким стандартом [2] и было разработано Дейтчманном [3] (потери определяются при частоте 1 *кГц*, Жордан же использовал частоту 800 *Гц*). Дейтчманн рассматривает также вопросы, связанные с проницаемостью.

При изготовлении магнитодиэлектриков соответствующие порошки смешивают с изолирующим материалом и прессуют в пресс-формах. Поскольку брикеты в большинстве случаев не подвергают термообработке, они должны обладать требуемыми свойствами непосредственно после прессования. Для обеспечения высокой проницаемости (60—100) необходима высокая плотность, поэтому при получении магнитодиэлектриков используют давления до 20 *т/см²*.

При изготовлении магнитодиэлектриков обычно применяют связующие или пластификаторы. В качестве связующих часто используют твердеющие пластмассы. После прессования пластмассу подвергают полимеризации (длительный отпуск в интервале температур 130—180°).

Изоляция частиц порошка является главной проблемой при изготовлении магнитодиэлектриков. Для обеспечения достаточно высоких магнитных свойств необходимо полную изоляцию частиц сочетать с возможно малым содержанием изолирующего материала. Для изоляции используют лаки, пластмассы, силиконы, силикаты (включая жидкое стекло) и окислы. Изолирующие материалы часто применяют в виде разбавленных растворов; металлический порошок в этом случае полностью и равномерно обволакивается тонкими изолирующими пленками. Влажную массу сушат при продолжительном перемешивании, сухую смесь прессуют. Силикаты и окислы вводят в сухом виде или в виде суспензий.

На несовершенство обычно используемого в настоящее время метода изоляции указывает Шульце [4]. Частицы образуют скопления — группы. Эти группы покрываются изолирующим материалом, но отдельные частицы остаются не изолированными друг от друга. Это явление, которое с точки зрения потерь на токи Фуко можно рассматривать как увеличение размеров частиц, не удается устранить.

Шульце считает, что для улучшения изоляции частиц порошка необходимо использовать совершенно новый технологический процесс. Нужно иметь надежное покрытие и обеспечить сушку частиц так, чтобы они не соприкасались. Улучшение изоляции могло бы быть, например, достигнуто суспензированием металлического порошка в большом количестве жидкотекучего раствора. Далее необходима сушка; суспензию можно распылять вращающимися соплами в нагретый эвакуированный сосуд, причем время падения частиц должно быть достаточным для их сушки. Другая возможность улучшить изоляцию — нанесение изоляции осаждением из газовой фазы. Металлический порошок продувают через шахту, в которую поступают пары изолирующего материала, осаждающиеся на холодных частичках металла. Можно также использовать способность пентакарбонила железа растворяться в органических растворителях; в процессе разложения пентакарбонила высаживался бы также изолирующий материал и таким образом непосредственно образовывались бы частицы порошка железа с изолирующей пленкой на них.

В качестве материала для магнитодиэлектриков применяют главным образом железный порошок. Электролитическое железо, которое использовали в первое время, в дальнейшем не нашло применения. Благодаря своим хорошим магнитным свойствам большее распространение получило карбонильное железо. Кроме того, магнитодиэлектрики изготовляют из порошков пермаллоя и молибденового пермаллоя, а также из сплава железа с кремнием и алюминием высокой проницаемости (около 85% железа; 9,5% кремния и 5,5% алюминия).

Карбонильное железо получают в виде твердого порошка, однако после отжига оно становится мягким. По Бартельсу [5], на практике применяют смеси различных порошков карбонильного железа (например, мягкий, средней твердости, твердый); Это позволяет получать сердечники высокого качества для разных назначений и соответствующих частот.

Изготовление, свойства и области применения порошка карбонильного железа подробно описаны Пфейлем [6]. Магнитные свойства зависят от формы, структуры и величины частиц порошка. Приведены микрофотографии чешуйчатой структуры твердого порошка состава: 0,6% углерода, 0,5% азота, 0,3% кис-

лорода и 0,002% серы и порошка с ферритной структурой, обезуглероженного в водороде при 400°, состава: 0,05% углерода, 0,02% азота, 0,1% кислорода и 0,001% серы.

Вязкие никельжелезные сплавы, например пермаллой, можно измельчать с помощью присадок, придающих сплаву хрупкость, или же за счет особого способа прокатки. Более перспективен карбонильный способ получения железоникелевого порошка разложением смеси карбониллов железа и никеля. Магнитодиэлектрики из железоникелевых порошков высокой проницаемости нужно после прессования подвергать отжигу (600° или выше).

Ричардс, Буклей, Барделл и Линч [7] составили обзор по всем вопросам, связанным с получением магнитодиэлектриков, уделив особое внимание сердечникам из пермаллоя.

Изготовление магнитодиэлектриков из порошка электролитического железа, пермаллоя (80% никеля, 20% железа) и молибденового пермаллоя (от 2 до 3,5% молибдена, 81% никеля, остальное железо) описано Буклеем [8]. На железоникелевых магнитодиэлектриках было достигнуто значение проницаемости, равное 125. Для достижения этих значений проницаемости сердечники после прессования необходимо подвергать термообработке; в этом случае нужно применять керамическую изоляцию частиц порошка. В работе приведено сравнение проницаемости листового и порошкообразного материала в зависимости от напряженности магнитного поля и частоты.

Магнитные свойства магнитодиэлектриков приведены в выпуске по магнитодиэлектрикам Бюллетеня ДИН [2] (табл. 51). Работая с карбонильным железом, Сикстус [9] подтвердил такую же зависимость проницаемости сердечника от доли в нем изолирующего вещества, которая была установлена Леггом и Гивеном [10] для пермаллоя (см. рис. 163):

$$\mu_a = \mu_{a_1}^A,$$

где A — доля железной составляющей порошка, равна $(1-\alpha) \frac{G}{G_E}$

G — вес сердечника, G_E — вес порошкообразного материала, α — доля веса изолирующего материала);

μ_{a_1} — начальная проницаемость, экстраполированная до значения $A=1$ (для порошка различных сортов принимает различные значения).

Сравнивать потери следует для сердечников с одинаковой проницаемостью.

Для получения сравнимых данных по потерям Сикстус ввел понятие «удельного угла потерь» $\text{tg} \delta_k / \mu_a$, причем $\text{tg} \delta_k$ выража-

Таблица 51

Магнитные свойства различных магнитодиэлектриков
(из ДИН 41280, проект 1949 г.)

Материал	Класс	μ_d/μ_0	Коэффициенты потерь на		
			гистерезис	вихревые токи	последействие
			h эм/ки	ω мк/сек	n % · 10 ³
Сердечники из железного порошка (преимущественно высококачественное железо)	A ₁	6 ± 0,5	2	0,01	1
	A ₂	9 ± 1	3	0,01	1,5
Сердечники из железного порошка (преимущественно из магнитнотвердого)	B ₁	13 ± 1	2	0,015	1,5
	B ₂	15 ± 1	5	0,02	2
Сердечники из железного порошка (преимущественно из магнитномягкого)	C ₁	35 ± 1,5	40	0,05	6
	C ₂	50 ± 2	50	0,1	8
	C ₃	65 ± 2	70	0,2	15
Сердечники из легированного железного порошка	D ₁	70 ± 5	50	0,5	10
	D ₂	100	100	2	15

ется уравнением

$$\operatorname{tg} \delta_k = \operatorname{tg} \delta_\phi + \operatorname{tg} \delta_r + \operatorname{tg} \delta_n,$$

где δ_ϕ — угол потерь на вихревые токи;

δ_r — угол потерь на гистерезис;

δ_n — угол потерь на последствие.

На рис. 164 показан «удельный угол потерь» для некоторых материалов.

Сикстус обращает внимание также на магнитную и температурную неустойчивости.

Изменение проницаемости в зависимости от напряженности магнитного поля показано на рис. 165.

Температурная зависимость проницаемости магнитодиэлектрика в значительной степени определяется свойствами исходного материала. На рис. 166 показана температурная зависи-

мость проницаемости двух магнитодиэлектриков из различных сортов карбонильного железа.

Сердечники с различными температурными коэффициентами можно изготовить из данного железного порошка, изменяя содержание изолирующего материала (рис. 167).

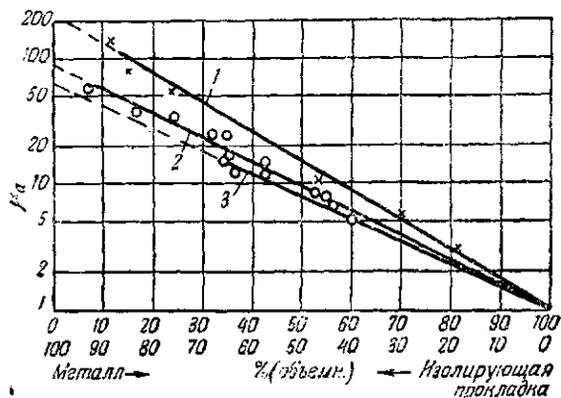


Рис. 163. Магнитная проницаемость сердечников из Мо-пермаллоя (1) и двух сортов карбонильного железа марки CNN (2) и марки EN (3) в зависимости от объемной доли изолирующей прослойки (Сикстус)

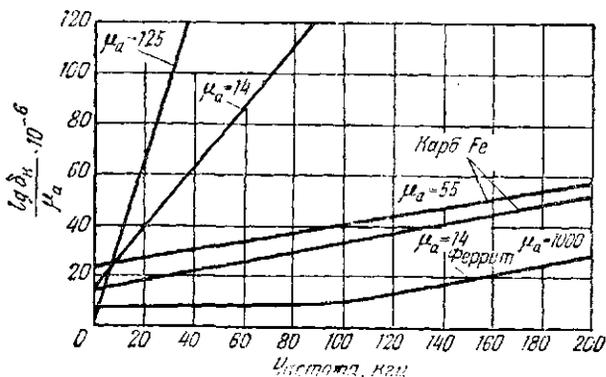


Рис. 164. «Удельный угол потерь» ($\lg \frac{\delta_R}{\mu_a}$) различных магнитных материалов (Сикстус)

Проницаемость и потери, как правило, измеряют на тороидальных образцах, однако для практических применений требуется не только тороидальные сердечники, но и сердечники других форм, особенно в замкнутых колебательных контурах и в радиотехнике.

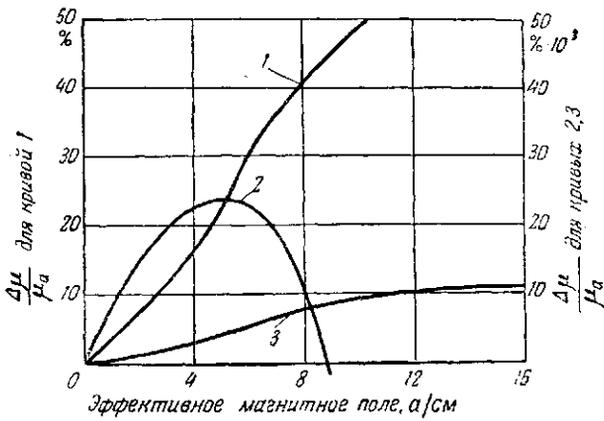


Рис. 165. Магнитная проницаемость в различных магнитных полях (Сикстус):
 1 — карбильное железо ($\mu_a = 55$); 2 — Мо-пермаллой ($\mu_a = 128$);
 3 — карбильное железо ($\mu_a = 14$)

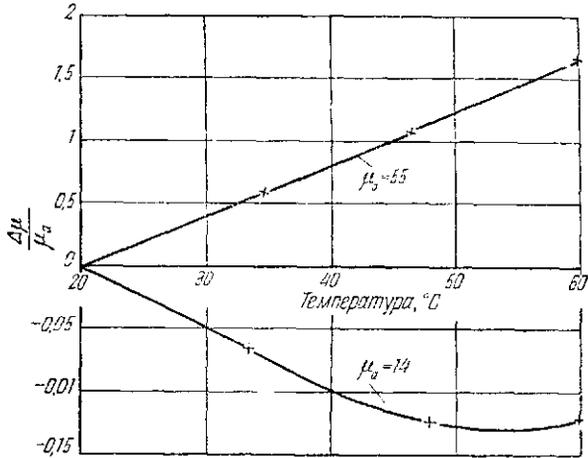


Рис. 166. Магнитная проницаемость как функция температуры

Широко распространен броневой сердечник; его свойства подробно описаны Корнецким [11].

Исчерпывающий обзор областей применения и требуемых свойств магнитных сердечников для катушек в интервале частот от 10 до 10^{10} гц представлен Польгрином [12]; автор приводит также таблицы магнитных свойств некоторых распространенных магнитодиэлектриков из железа, железоникелевого сплава и сплавов Fe-Si-Al (сендаст, альсифер).

Полное описание процесса изготовления сердечников из железного порошка дает Истванфи [13]. Кроме обзора электрических и магнитных свойств сердечников описаны современные материалы и способы их получения. Особенно ценными являются

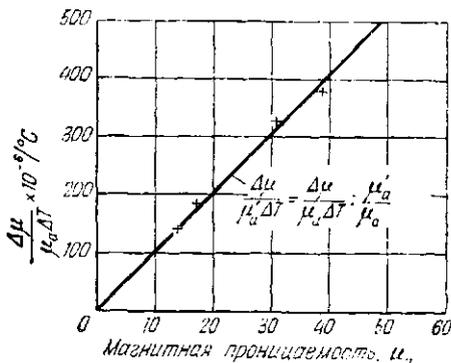


Рис. 167. Связь между температурным коэффициентом магнитной проницаемости и начальной проницаемостью сердечников с различным содержанием изолирующей прослойки (Сикстусе)

данные о созданном вновь производстве железного порошка и порошковых сердечников в Венгрии, где по экономическим соображениям отказались от сооружения установки для получения карбонильного железа. В то же время удалось получить сердечники из порошка электролитического железа с проницаемостью на 30% выше, чем обычно, за счет регулирования роста кристаллов на катоде. Также успешно были получены легированные ферромагнитные электролитические порошки. На состав осадка заметно влияет плотность тока, напряжение, состав электролита, температура, кислотность (рН) и другие факторы. При правильном учете этих влияний состав сплава удавалось сохранять постоянным в пределах $\pm 1\%$. Проницаемость сердечников, изготовленных из легированного порошка, оказалась в два раза выше, чем сердечников из железного порошка.

В последних работах вновь обращено внимание на описанный Масумото в 1936 г. высокопроницаемый сплав железа с кремнием (9,6%) и алюминием (5,4%). Такие сплавы известны под названием «сендаст» и «альсифер». Турльби [13 а] описывает свои работы и японские методы изготовления магнитодиэлектриков из этого сплава. Выплавка сплава затруднена вследствие

сильной склонности кремния и алюминия к окислению. В Японии производили плавки весом до 450 кг под слоем известково-го шлака.

Турльби считает лучшим методом плавку в водороде с последующей продувкой металла аргоном.

Рутковска и Винш [13 б] также исследовали железокремний-алюминиевые сплавы для магнитодиэлектриков. Установлено влияние различных способов изготовления на свойства материала. Особенно примечательно, что хорошие свойства сердечников были получены и на сплавах таких составов, которые весьма сильно отличаются от состава сплава, характеризующегося максимальной проницаемостью в литом состоянии (6,5—7,5% алюминия, 8,5—10% кремния).

Следует отметить группу материалов, которые частично могут заменить магнитодиэлектрики. Это — неметаллические ферриты. Их химическая формула $MeO \cdot Fe_2O_3$, где MeO — окись двухвалентного металла (железа, никеля, цинка, марганца). Ферриты изготовляют спеканием. Они сочетают высокую проницаемость ($\mu = 100 - 1000$) с высоким электросопротивлением.

ПОСТОЯННЫЕ МАГНИТЫ

Обычные металлокерамические материалы

Металлокерамические постоянные магниты на основе железа, никеля и алюминия имеют большое техническое значение. Изготовлению этих материалов и возникающим в связи с этим проблемам посвящена подробная работа Бартельса [5]. Так как магнитные свойства сильно зависят от состояния материала, требуется совершенная гомогенизация и полнота образования твердого раствора. Особые трудности создает постоянно присутствующая и не восстанавливаемая при спекании пленка окисла алюминия. Использование в качестве исходного материала порошков отдельных компонентов сплава не представляется возможным; оказалось также невозможно использовать порошок измельченного готового сплава, но возможно применять содержащую алюминий промежуточную лигатуру, к которой примешаны остальные порошки. Это позволило избежать появления жидкого алюминия. Однако наличие известного количества жидкой фазы при спекании полезно, так как способствует ускорению диффузионных процессов и, кроме того, обеспечивает достаточно высокую плотность изделий. В качестве промежуточных лигатур используют железоалюминиевые сплавы состава примерно 1:1. Температуры плавления этих лигатур лежат между 1100° и 1200°. Несмотря на небольшую склонность железоалюминиевой лигатуры к окислению, при изготовлении металлокерамических магнитов применяют специальные защитные меры против окис-

ления. Имющийся в защитном газе (обычно водороде) кислород должен быть полностью удален. Для этого защитный газ пропускают через слой поглощающего кислород материала (например, железоалюминиевый порошок с 20—30% алюминия). Металлокерамические изделия могут быть также защищены от окисления путем присадки веществ, выделяющих водород (например, 0,2—0,5% гидрида титана).

Используемые порошки должны быть очень чистыми и мелкодисперсными. В качестве железной составляющей наиболее подходящим является порошок карбонильного железа. Metalлокерамические магниты характеризуются мелкозернистой структурой и поэтому обладают большей прочностью, чем литые.

Металлокерамическим способом изготавливают не только железоникельалюминиевые магниты, но и сплавы с добавками кобальта, меди и титана. В этом случае в качестве промежуточной лигатуры применяют железокобальтоалюминиевый сплав.

Процесс получения металлокерамических магнитов с кобальтом подробно описан Гарвиным [14]. Он указал, что при изготовлении магнитов из железоникелькобальтового сплава используют известную промежуточную лигатуру из 50% железа и 50% алюминия или, что более экономично, лигатуру алюминия с 40—70% кобальта. Применяемые порошки должны иметь низкое содержание углерода и кислорода. Исходными материалами для изготовления магнитов алишко служат порошки из кобальт-алюминиевой промежуточной лигатуры, стожженного электролитического железа, меди, карбонильного никеля и кобальта (электролитического или восстановленного водородом). Порошки прессуют на автоматических механических прессах. Была выяснена наиболее рациональная форма брикетов; результаты, полученные при прессовании, поставлены в связь с формой брикетов и удельным давлением (3,9—6,3 т/см²).

В процессе спекания необходимо тщательно устранять каждую возможность окисления. Спекание в особо чистом водороде в производственных условиях едва ли осуществимо. Рекомендуют упаковывать спекаемые брикеты в порошки алюминиевого сплава, который связывает кислород еще до его соприкосновения с изделием (так называемые протекторные засыпки. — *Прим. ред.*); температура спекания 1300°, продолжительность 2 часа. По данным патентной литературы, лучшие результаты были получены при спекании в вакууме.

Оптимальные магнитные свойства достигаются в результате специальной термообработки, которую проводят после спекания. Как правило, магнитные свойства металлокерамических магнитов примерно на 10% ниже, чем аналогичные свойства литых магнитов того же состава. Для магнитов из сплава типа «Нусотак», охлажденных в магнитном поле, удастся металлокерамиче-

ским способом получать свойства, аналогичные свойствам литых магнитов. Магнитная энергия $(BH)_{\text{макс}}$ составляет $2,4--2,8 \cdot 10^6$.

Проблему атмосферы спекания подробно рассматривает Такасаки [14 а]. Использование нагретой медной стружки недостаточно для удаления всего остаточного кислорода из водорода; наиболее действенным является палладиевый асбест. Очень хорошая очистка достигается при пропускании водорода над расплавленным магнием. Такасаки получал хорошие магнитные свойства, не применяя гидрида металла, а только с помощью тщательно очищенного водорода на образцах, которые после спекания подвергали подпрессовке в интервале температур $700--800^\circ$ при удельном давлении 10 т/см^2 .

Рутковский [14 б] также отмечает исключительно большое значение чистоты защитного газа при спекании. Образцы спекали в очищенном водороде и, кроме того, помещали в засыпке из окиси алюминия в контейнер из армко-железа, который прокаливали при 800° в течение 3 час. в вакууме. Между отверстием контейнера и находящейся перед ним железной пробкой помещали порошок железоалюминиевого сплава (80/20) в качестве геттера. С помощью этого устройства Рутковскому удалось изготовить металлокерамические магниты из сплавов ални и алнико как с гидридом титана, так и без него.

Рутковский [14 в] работал также над спеканием сплавов для постоянных магнитов без алюминия. При этом лучшие результаты для состава 45% меди, 30% кобальта, 25% никеля соответствовали значению $(BH)_{\text{макс}} = 1,28 \cdot 10^6 \text{ гс} \cdot \text{эрс}$.

Фаленбрах [15] исследовал влияние пор и немагнитных включений в металлокерамических железоникельалюминиевых магнитах. Он пришел к выводу, что поры не прерывают силовой поток, а только приводят к увеличению эффективного сечения по сравнению с сечением компактного материала. Поэтому не следует считать, что поры способствуют размагничиванию. Этот результат особенно важен для кривой намагничивания сплава алнико 400.

Данные Фаленбраха позволили также показать, почему магнитная энергия металлокерамических магнитов, как правило, несколько ниже литых. Данноль [16] также сообщает, что максимальные значения магнитной энергии у литых сплавов превышают аналогичные значения металлокерамических материалов примерно на 10%. Однако Хотоп [17] сообщает, что теперь удается изготавливать металлокерамические постоянные магниты со свойствами, не худшими, чем у литых магнитов того же состава. Кроме того, все сплавы требуемых составов в системе Fe—Ni—Co—Al—Cu—Ti, включая магнитные текстурованные, могут быть изготовлены металлокерамическим способом.

Средние достигнутые значения магнитных свойств приведены в табл. 52, а составы соответствующих сплавов — в табл. 53.

Таблица 52

Средние значения магнитных свойств металлокерамических магнитов ални и алнико (по Хотопу)

Сплав	B_r гс	H_c эрст	B_a гс	H_a эрст	$(BH)_{\text{макс}} \cdot 10^4$ гс-эрст	μ	Удельный вес г/см ³
Эрстит90	7400	410	4300	250	107	7—9	6,9
Эрстит120	5900	600	3600	335	120	5—7	6,75
Эрстит130	6300	630	3800	360	136	5—7	6,9
Эрстит160	6700	660	4200	380	160	4—6	7,05
Эрстит190	7700	650	4600	390	190	4—6	7,1
Эрстит190	8500	700	5100	420	214	4—6	7,1
Эрстит250	6250	1100	3650	650	240	4—6	6,9
Эрстит400	11700	650	8800	500	440	4—6	7,2

Таблица 53

Средний химический состав металлокерамических магнитов ални и алнико (по Хотопу)

Сплав	Средний состав, %					
	Ni	Al	Co	Cu	Ti	Fe
Эрстит90	22	11	—	2	0,5	Остальное
Эрстит120	27	13	—	2	0,5	»
Эрстит130	25	12	5	3	0,5	»
Эрстит160	24	11	12	3	0,8	»
Эрстит190	24	11	16	3	0,8	»
Эрстит250	17	8	28	5	0,7	»
Эрстит400	15	8	24	3	0,3	»

Хотоп описывает также основы процесса изготовления и применения металлокерамических магнитов. Указывается на возможность получения металлокерамических полюсных наконечников и проводников из мягкого железа. Хотоп считает изготовление металлокерамических магнитов экономически оправданным при весе изделия до 80 г.

Фаленбрах [18] отмечает, что коэрцитивная сила сплава алнико 400 может быть значительно увеличена за счет небольших добавок ванадия и ниобия.

Магниты из ультратонкого порошка

Относительно новым является промышленное применение ультратонких магнитных порошков для постоянных магнитов. Оно описано в разделе «Свойства порошков» гл. II. Нейль, Вейль и Фелици [19] описывают изготовление прессованных постоянных магнитов из железного или легированного ферромагнитного порошка. Магнитные свойства этих магнитов приведены в табл. 54. В немецкой технической литературе эти магниты описаны Фаленбрахом [18].

Таблица 54

Магнитные свойства магнитов из ультратонких железных порошков

Материал	B_r гс	H_c эрсг	$(HB)_{\text{макс}}$ $\cdot 10^{-6}$ гс·эрсг
Железо	7500	343	1,16
Железо	5375	444	0,91
Железо-кобальт (70/30)	7130	486	1,55

Механическая прочность порошковых магнитов непосредственно после прессования невелика, однако, по сообщению Стейница [20] она может быть увеличена в 4—5 раз за счет термообработки в интервале температур между 300 и 450°. При этом несколько снижается коэрцитивная сила, однако из-за увеличения остаточной индукции величина магнитной энергии остается неизменной.

Ультратонкий железный порошок для постоянных магнитов получают, по Копельману [21], восстановлением муравьинокислого железа в водороде при 280° в течение 15 час. Длительность процесса при 310—315° можно ограничить 5—8 час.; коэрцитивная сила снижается при этом незначительно.

Достигнутые в настоящее время магнитные свойства железных порошков ниже теоретически ожидаемых. Копельман принимает в качестве возможных величины $H_c = 2500$ и $B_r = 5000$. С помощью присадки муравьинокислых кальция и магния удается достичь более высоких значений коэрцитивной силы. Эти муравьинокислые соли разлагаются при нагреве до окислов и препятствуют при восстановлении спеканию и слипанию частиц железа. Указывается, что с помощью других присадок удается повысить коэрцитивную силу еще на 15—20%. Механизм действия этих присадок не ясен (изменение структуры, анизотропия).

Техническая установка для изготовления постоянных магнитов описана в работе [15 а]. Приведены примеры изготовления и свойства полученных магнитов. Порошки из материалов с большой анизотропией кристаллов характеризуются высокой коэрцитивной силой. Примером этого может служить фаза $MnVi$.

Согласно сообщению Данноля [16], магниты из порошка $MnVi$ (при пересчете на литой материал) характеризуются остаточным намагничением в 5700 *гс* и коэрцитивной силой в 4000 *эрст*. Следует обратить внимание, что в этом случае прессование ведут в определенно направленном магнитном поле напряженностью в несколько тысяч эрстед, а намагничение образцов — в поле около 20 000 *эрст*. При использовании полей обычной напряженности до 4 000 *эрст* получают остаточное намагничение и коэрцитивную силу соответственно только 1300 *гс* и 500 *эрст*.

Подробное описание изготовления магнитов из $MnVi$ дали Адамс, Хэббард и Сайлес [22]. Марганец и висмут образуют интерметаллическое соединение, которое отличается исключительно высокой кристаллической анизотропией. Константа анизотропии K_1 составляет $11,6 \cdot 10^{-6}$ *эрг/см³*; магнитное насыщение I_s составляет 600 *гс*, температура Кюри лежит в пределах 340—360°. При высокой кристаллической анизотропии, плотности, соответствующей компактному материалу, и совпадении направлений преимущественного намагничения частиц с направлением намагничения теоретически может быть достигнута магнитная энергия $(BH)_{\text{макс}} = 18 \cdot 10^6$. При изготовлении интерметаллического соединения следует обращать особое внимание на его образование по перитетической реакции при 450°.

Для получения соединения порошкообразную смесь из 16,65% марганца и 83,35% висмута нагревают в атмосфере гелия при 700° в течение 5 час, затем сплав охлаждают до 440° и выдерживают при этой температуре 16 час. Для максимально возможного извлечения марганца используют вращающуюся печь. Магнитную фазу $MnVi$ (интерметаллид) отделяют от немагнитных марганца и висмута магнитной сепарацией. Извлечение достигает 90%. Поскольку критическая величина частиц составляет 8 *мк*, для изготовления порошка интерметаллического соединения достаточно механическое измельчение. Порошок прессуют при 300° под давлением около 200 *кг/см²*. Во время прессования накладывают магнитное поле напряженностью до 200 *эрст* для получения наиболее благоприятной ориентировки частиц.

Неметаллические магнитные материалы

Наряду с металлокерамическими магнитами все большее значение в качестве материала для постоянных магнитов начинают приобретать неметаллические материалы. К ним относятся оксидные магниты, состоящие из смеси оксидов кобальта и железа

(см. по этому вопросу, например, Фаленбрах [15]), а также бариевый феррит. (см. Вент, Ратенау, Гортер и Остерхоут [23]). Более подробные сведения об этом материале приведены в специальной литературе.

МЯГКИЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Металлокерамический способ производства применяют также для изготовления деталей реле из железа высокой степени чистоты и для получения железоникелевых сплавов. Благодаря способности порошков карбонильных металлов хорошо спекаться без внешнего давления, удалось изготовить крупные слябы, обрабатываемые затем горячей и холодной прокаткой. При серийном изготовлении деталей (например, полюсных наконечников) может быть успешно использован металлокерамический способ производства.

Ростокер [24] приводит сравнительные данные о магнитных свойствах (табл. 55) металлокерамических тороидальных сердечников из карбонильного и электролитического железа.

Таблица 55

Магнитные свойства металлокерамических образцов из карбонильного и электролитического железа

Показатели	Карбонильное железо	Электролитическое железо
Начальная проницаемость	2000	450
Максимальная проницаемость	24000	15400
Коэрцитивная сила, эрст	0,14	0,3
Остаточное намагничивание, гс	6200	9000

Оливер [25] описывает изготовление полюсных наконечников и аналогичных деталей из железного порошка различных сортов, а также из железа с 4% кремния. Исследовано влияние температуры и продолжительности спекания на магнитные свойства. Магнитные свойства металлокерамических железных деталей приведены также в главе VIII.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jordan, H.—Elektr. Nachr.-Techn., 1924, Bd 1, S. 7- 29.
2. DIN 41 280. I Entwurf, April 1949.
3. Deutschmann, W.—Elektr. Nachr.—Techn., 1932, Bd 9, S. 421--33.

4. Schulze, W. M.—ETZ, 1950, Bd 71, S. 575—77.
5. Bartels, H. J. In: Wanke, Einführung in die Pulvermetallurgie.
6. Pfeil, L. B. In: Sympos. on Powder Metallurgy. London, Iron Steel Inst. 1947 (Spec. Rept. 38), p. 47—51.
7. Richards, C. E., Buckley, S. E., Bardell, P. R., Lynch, A. C.—Proc. Instn Electr. Engrs 1950, v. 97, pt 2, p. 236—45.
8. Buckley, S. E. In: Sympos. on Powder Metallurgy. London, Iron Steel Inst. 1947 (Spec. Rept 38), p. 59—63.
9. Sixtus, K.—AEG-Mitt., 1951, Bd 41, S. 135—42.
10. Legg, V. E., Given, F. J.—Bell System Techn. J., 1940, v. 19, p. 385—406.
11. Kornetzki, M.—Frequenz, 1950, v. 4, p. 105—13.
12. Polgreen, G. R. In: Sympos. on Powder Metallurgy. London, Iron Steel Inst. 1947 (Spec. Rept. 38), p. 52—58.
13. Istvanffy, E.—Metallurgie und Gießereitechnik, 1953, Bd 3, S. 439—43.
- 13a. Thurlby, E. G.—Metal Progr., 1951, v. 60, p. 83—87.
- 13b. Rutkowska, H., Wansch, B.—Prace Inst. Min-wa Hutn., 1954, t. 6, s. 149—56.
14. Garvin, S. J. In: Sympos. on Powder Metallurgy. London, Iron Steel Inst. 1947 (Spec. Rept 38), p. 67—72.
- 14a. Takasaki, A.—Sci. Repts Res. Inst. Tôhoku Univ., 1953, v. 5, p. 479—92.
- 14b. Rutkowski, W.—Prace Inst. Min-wa Hutn, 1954, t. 6, s. 133—41.
- 14c. Rutkowski, W.—Prace Inst. Min-wa Hutn., 1954, t. 6, s. 50—56.
15. Fahlenbrach, H.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1949, Bd 20, S. 301—04.
- 15a. Machinist, 1953, v. 97, p. 2088—89.
16. Dannöhl, W.—Stahl und Eisen, 1953, Bd 73, S. 65—81.
17. Holop, W.—Metall, 1953, Bd 7, S. 1—9.
18. Fahlenbrach, H.—Z. VDI, 1950, Bd 92, S. 565—70.
19. Néel, L., Weil, L., Felici, N.—Ann. Univ. Grenoble, 1946, v. 22, p. 71—84.
20. Steinitz, R.—Powder Metallurgy Bull., 1948, v. 3, p. 124—27.
21. Kopelman, B.—Electr. Engng, 1952, v. 71, p. 447—51.
22. Adams, E., Hubbard, W. M., Syeles, A. M.—J. Appl. Phys., 1952, v. 23, № 11, p. 1207—11.
23. Went, J. J., Rathenau, A. W., Gorter, E. W., Oesterhout, G. W.—Philips' Techn. Rundschau, 1952, Bd 13, S. 361—76.
24. Rostoker, W.—Trans. AIME, 1949, v. 180, p. 672—93.
25. Oliver, D. A. In: Sympos. on Powder Metallurgy 1947. London, Iron Steel Inst. (Spec. Rept 38), p. 63—66.

ПРОПИТЫВАЕМЫЕ СПЛАВЫ, ПСЕВДОСПЛАВЫ И КОНТАКТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

А. ДЗЮБА

Согласно Кифферу и Бенесовскому [1], пропитываемыми сплавами называют «металлокерамические материалы, которые получают при полном или частичном заполнении пор брикета или спеченного изделия металлическим расплавом». Пропитываемые сплавы применяют для изготовления контактов, подшипников скольжения, деталей машин с повышенной прочностью и в качестве жаропрочных и окислостойких материалов. На изготовление пропитываемых сплавов большое влияние оказывает пористость основы («каркаса», «скелета»), температура и продолжительность пропитки.

Киффер и Бенесовский выдвигают следующие условия проведения процесса:

- 1) возможно большее различие температур плавления компонентов;
 - 2) возможно меньшая растворимость компонентов при комнатной температуре;
 - 3) сильно ограниченная способность к образованию при пропитке эвтектик, твердых растворов или интерметаллических соединений, которые вследствие увеличения объема или повышенной вязкости могли бы препятствовать проникновению в поры собственно пропитывающего металла;
 - 4) применение температуры пропитки, лишь немного превышающей температуру плавления пропитывающего металла или сплава, чтобы максимально ограничить взаимную растворимость компонентов;
 - 5) небольшая продолжительность пропитки, особенно для систем с ограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии;
 - 6) тщательное удаление окисных пленок с пропитываемой заготовки;
 - 7) введение металлов, окислы которых не восстанавливаются водородом, в виде промежуточных лигатур.
- Авторы, кроме того, рекомендуют:

1) при плохом смачивании основы пропитывающими металлами проводить вакуумную пропитку, которая обеспечивает заполнение пор;

2) если пропитывающий металл взаимодействует с материалом основы, применять по возможности такой состав пропитывающего сплава, который при температуре пропитки будет соответствовать равновесному составу конечного сплава;

3) в системах с полной растворимостью, в которых один из компонентов кипит при низкой температуре, производить пропитку в закрытых сосудах под давлением;

4) диффузионные отжиги или улучшающие обработки после пропитки проводить при температуре ниже температуры плавления жидкой фазы; в случае необходимости проводить эти процессы под давлением. Для вольфрамомедных контактов известны три способа получения пропитываемых сплавов; эти же способы могут быть применены и для других пропитываемых материалов. По первому способу оба порошка смешивают, прессуют и спекают при температуре, близкой к точке плавления меди¹. По второму способу графитовую форму наполняют сначала вольфрамовым порошком, а затем сверху кладут медь. Форму со всем содержимым нагревают до температуры, при которой поры вольфрамовой основы заполняются расплавом меди. При третьем способе брикет из вольфрамового порошка подвергают предварительному спеканию при температуре около 1200° и затем погружают в расплав меди.

Подшипники скольжения, например из сплавов свинец-медь, также могут быть успешно изготовлены методом пропитки. На стальную основу наваривают («напекают») тонкий слой порошковой медноникелевой смеси и пропитывают его в вакууме свинцовым сплавом. Металлокерамические железные и стальные пористые детали после пропитки медью или медными сплавами приобретают способность закаливаться.

Можно также соединить друг с другом отдельные элементы сложной конструкции, припаявая их тем же самым пропитывающим сплавом. Пропитанная медью марганцевая металлокерамическая сталь со средним содержанием марганца и углерода при относительно большой вязкости обладает высокой твердостью и износоустойчивостью.

Упоминается также о пропитке цинком. Применяя в качестве основы (каркаса) компоненты твердых сплавов (карбиды, нитриды, бориды), удалось после пропитки сплавами никель-хром-мо-

¹ Нет оснований относить такой способ к методам пропитки, так как в этом случае пришлось бы считать пропитываемыми сплавами все материалы, при спекании которых возникает жидкая фаза (например, твердые сплавы). — *Прим. ред.*

либден или кобальт-хром-молибден получить жаропрочные и окалинстойкие сплавы (см. гл. XIV).

Различные возможности пропитки пористых металлокерамических изделий рассматривает Гринвуд [2, 3]. Он отмечает преимущества, которые могут быть получены при термообработке композиций из компонентов, обладающих переменной растворимостью одного металла в другом при изменении температуры. Например, в твердом растворе с железом при 1100° находится около 9%, а при 640° — 0,4% и при 20° только следы меди.

Шварцкопф [4] разделяет пропитку на 3 ступени, которые соответствуют следующим процессам:

- 1) спекание основы в отсутствие жидкой фазы (упрочнение пористого «каркаса»);
- 2) пропитка основы (наполнение пор);
- 3) спекание в присутствии жидкой фазы.

После пропитки легкоплавким металлом целесообразно дать выдержку в течение 1—2 час. при той же температуре. Автор показал схематически, что при спекании без жидкой фазы округляются поры, в то время как при спекании в присутствии жидкой фазы округляются зерна металла.

ПРОПИТЫВАЕМЫЕ СПЛАВЫ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ

Штерн [5, 6] установил, что при пропитке медью пористой железной металлокерамической заготовки не все поры заполняются. В этой связи он подверг систематическому исследованию «каркасы» из железа с 25, 20, 15 и 10% пор, заполняемых медью полностью или частично (95, 90 и 85%). Из восстановленного железного порошка прессовали штабики длиной 76 мм и шириной 12,7 мм. Относительная плотность брикетов составляла 70%. После спекания в течение одного часа при 1150° в атмосфере диссоциированного аммиака штабики подпрессовывали при различных давлениях до получения указанной выше остаточной пористости. Пропитку медью проводили в атмосфере диссоциированного аммиака при 1170° ; продолжительность пропитки 90 мин., что обеспечивало равномерное распределение меди в порах основы. Из штабиков изготавливали стандартные разрывные образцы, которые затем подвергали улучшающей термообработке, состоящей в закалке от 870° с охлаждением в масле и старении при 500° в течение одного часа в атмосфере диссоциированного аммиака. Результаты испытаний прочности при растяжении и твердости этих образцов приведены в табл. 56.

Значительным результатом исследований Штерна следует считать установление того факта, что при пропитке удается выравнять физические свойства изделий сложной конфигурации, плотность которых до пропитки в различных местах заготовки была неодинаковой.

Таблица 56

Свойства железных металлокерамических изделий различной плотности, пропитанных медью (Штерн)

Относительная плотность железной основы, %	Показатели	Расчетная относительная плотность после пропитки, %			
		100	95	90	85
75	Достигнутая относительная плотность ϑ , %	99,3	95	89,1	84
	σ_s , кг/мм ²	48,5	50,5	45,8	40,4
	σ_b , кг/мм ²	56,2	52,7	45,9	40,5
	δ , %	5	3	3	2
	ψ , %	4,8	1,6	1,1	0,8
	R_B	89	85	76	66
80	Достигнутая относительная плотность ϑ , %	99,3	95,4	90,3	85,5
	σ_s , кг/мм ²	52,7	56,1	52,6	46,9
	σ_b , кг/мм ²	58,0	59,5	56,4	47,4
	δ , %	4	3	3	2
	ψ , %	4	2,7	2	1,3
	R_B	93	89	83	75
85	Достигнутая относительная плотность ϑ , %	99,7	97,5	91,5	85,4
	σ_s , кг/мм ²	66,0	62,1	56,4	16,3
	σ_b , кг/мм ²	71,5	69,7	57,9	17,3
	δ , %	4	3	3	3
	ψ , %	4,7	2,9	2,4	4,9
	R_B	100	97	87	41
90	Достигнутая относительная плотность ϑ , %	99,8	95,2	91,5	90,8
	σ_s , кг/мм ²	58,8	61,4	20,1	22,1
	σ_b , кг/мм ²	71,3	67,3	21,4	22,4
	δ , %	5	4	2	2
	ψ , %	6,5	4,1	—	—
	R_B	98	95	76	83

Примеры практического применения пропитываемых сплавов приводят Штерн и Герцина [7]. Американские фирмы изготовляют методом пропитки металлокерамические компрессорные лопатки для работы при 375°; предел прочности этого материала при 6% удлинения составляет при растяжении 60 кг/мм². Изготовление изделий представляет определенные трудности.

Ниже описан процесс массового производства компрессорных лопаток. Железный порошок прессуют с добавкой пластификато-

ров; спекание ведут в жестко пригнанных приспособлениях, защищающих от коробления. После спекания производят подпрессовку до точных размеров и затем пропитку медным сплавом. В известных пределах возможно регулирование физических свойств путем соответствующего подбора исходных материалов и термообработки.

Как уже указывалось в гл. VIII, Цапф [8] исследовал металло-керамические материалы из железа и меди и возможность их применения для деталей машин и механизмов. Согласно его данным, металлокерамическое железо, пропитанное 15—25% меди, можно успешно использовать для крупных деталей, испытывающих ударную нагрузку и изготовляемых с большими допусками по размерам. Неоднородная плотность брикетов после пропитки устраняется; на готовые детали можно наносить гальванические покрытия. К недостаткам этого способа относятся большой расход меди и часто встречающееся неудовлетворительное качество поверхности.

Айзенкольт [9—11] предложил вместо меди использовать для пропитки пористого металлокерамического железа легкоплавкие железные сплавы. Можно предполагать, что в этом случае пропитка будет затруднена из-за образования твердого раствора между материалом основы и пропитывающим сплавом и быстрого повышения температуры затвердевания этого раствора. Все же при определенных условиях возможно изготовление таких пропитываемых сплавов, пригодных для получения деталей машин. В качестве пропитывающего вещества в данном случае особый интерес представляет плавящаяся при 1050° эвтектика Fe — Fe₃P.

ДРУГИЕ ПРОПИТЫВАЕМЫЕ СПЛАВЫ

Кроме железа, большую роль в качестве основы пропитываемых сплавов играет вольфрам как тяжелый, тугоплавкий и жаропрочный металл.

Пальме [12] описывает «тяжелые сплавы» из вольфрама с 4—6% никеля и 2—4% меди, для получения которых применяют очень тонкие порошки. Эти сплавы служат в качестве противовесов и для защиты от рентгеновых лучей. На вольфрамовый порошковый брикет наносят требуемое количество лигатуры из 52% вольфрама и 48% никеля, после чего нагревают выше точки плавления (1400 — 1500°). Вместо этой лигатуры можно применять прессованную порошковую смесь того же состава. Количество пропитывающего сплава должно составлять около 13% от веса вольфрамовой заготовки. В качестве защитного газа используют водород. В результате сильной усадки получится сплав высокой плотности — $18,1 \text{ г/см}^3$; его твердость около 330 кг/мм^2 . Применяя более крупнозернистые вольфрамовые порошки и около 20% пропитывающего металла, можно умень-

шить усадку; достигаемая плотность составит в этом случае только $17,5 \text{ г/см}^3$.

Сплавы на основе вольфрама (в большинстве случаев 90% вольфрама, 6% никеля и 4% меди) рассматривает также Розе [13]. Готовые промышленные изделия весом до 50 г имеют плотность около $16,9 \text{ г/см}^3$. С увеличением веса изделий их плотность несколько уменьшается: плотность изделий весом 2,5—5 кг около $16,7 \text{ г/см}^3$, прочность в пределах $59,7—84,4 \text{ кг/мм}^2$, причем большие изделия обладают меньшей прочностью; удлинение составляет 2—10%. Сплавы обладают хорошей стойкостью против окалинообразования и выгорания, твердость их лежит в пределах 20—40 единиц R_C ; электропроводность составляет около 14% нормальной электропроводности меди. Упомянутые материалы можно припаять медью или серебром, получая прочные, жесткие соединения. Эти материалы хорошо обрабатываются твердосплавным инструментом.

Как показывают опыты Гетцеля [14], окалиностойкость металлокерамических изделий из вольфрама при пропитке жароупорными сплавами увеличивается. Он применял заготовки (основу) как из чистого вольфрама, так и из сплавов вольфрама с 15, 25 и 35% хрома, для пропитки применял следующие сплавы:

- 1) нихром С (сплав Ni-Cr-Fe);
- 2) хастеллой С (53—58% Ni; 19—17% Mo, 17—15% Cr; 6—5% Fe и 5% W);
- 3) виталлиум (0,25% C; 27% Cr; 2% Ni 6% Mo, 5% W, ост. Co);
- 4) стеллит (сплав Co-Cr-W).

Несмотря на растворимость компонентов, при пропитке пористых металлокерамических изделий из чистого вольфрама сплавом кобальта с никелем были получены плотные структуры; однако при нагреве этого материала на воздухе при температуре около 1000° заметно окисление. Для применения в моторостроении эти композиции не могли быть использованы. Успешными оказались лишь опыты с «каркасными» заготовками из вольфрама, легированного хромом, пропитанными упомянутыми выше сплавами 1—3. Прочность при изгибе сложных композиций (с 15% хрома в основе) составляла 54 кг/мм^2 при 980° и $93,5 \text{ кг/мм}^2$ при комнатной температуре. В то же время прочностные характеристики сплава, содержащего 25% хрома, были ниже.

КОНТАКТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ПСЕВДОСПЛАВЫ)

Улучшением и усовершенствованием методов изготовления контактных материалов занималось большое число исследователей. Изучалось влияние условий прессования и спекания, а также физических свойств порошков; химического состава основы («каркаса») и пропитывающего металла.

Пути дальнейшего развития контактных материалов в общем аналогичны с развитием окалиностойких (см. гл. VI и XIV). Конечно, для контактных материалов основное значение имеют электро- и теплопроводность.

Наряду со сплавами на вольфрамовой основе, методами порошковой металлургии получают сплавы на платиновой и серебряной основе.

Согласно Беггу [15], при характеристике работы контактов должны быть учтены следующие факторы:

- 1) род и сила тока;
- 2) его напряжение;
- 3) скорость и нагрузка при замыкании контакта;
- 4) воздействие толчка при включении;
- 5) сила, необходимая для размыкания, и требуемая скорость;
- 6) ширина зазора при размыкании;
- 7) частота включения и выключения;
- 8) температура окружающей среды;
- 9) допустимая предельная температура;
- 10) допустимое поверхностное сопротивление, обусловленное окислением и образованием сульфидной пленки.

Эти факторы описаны Беггом применительно к трем ступеням работы контакта. В то время как замыкание контакта при низком напряжении и слабом токе не представляет затруднений, а скорость и нагрузка при включении могут быть высокими, эта проблема для больших токов становится сложной. При замкнутом контакте должны быть выполнены следующие требования:

- 1) высокая электрическая проводимость;
- 2) высокое давление контактов и небольшая толщина переходного слоя;
- 3) высокая теплопроводность.

На поведение контактов при размыкании оказывает заметное влияние электрическая дуга, влияние это можно значительно уменьшить с помощью гасителей дуги. В результате плавления и испарения материала контактов могут происходить явления эрозии. При работе на постоянном токе на одной поверхности контакта обычно образуются наплывы, на другой — углубления.

Бегг не только рассматривает возможность применения металлов в качестве контактов, но и описывает применение вольфрама, который, подобно своему карбиду, используется вместе с серебром, медью, золотом и никелем для получения металлокерамических контактов. Бегг также отмечает сопротивление вольфрама износу и привариваемость в твердом состоянии, его твердость и высокую температуру плавления, а также хорошую обрабатываемость. Добавка цинка к контактам вольфрам-серебро и молибден-серебро улучшает гашение дуги и повышает твердость серебра.

Чистый никель не применяют, его используют в качестве добавки к серебру, меди, вольфраму, молибдену, золоту и платине. Небольшие добавки кадмия к серебру, по-видимому, затрудняют образование окисных пленок и увеличивают твердость серебра. Добавки кобальта и железа также приводят к увеличению твердости серебра и меди в металлокерамических композициях с вольфрамом. Более 75% применяемых в авиации платиновых электродов свечей зажигания изготавливают методами порошковой металлургии. Высокая температура плавления платины, хорошая теплопроводность, пассивность к действию атмосферы, хорошая способность составлять сплавы с упрочняющими металлами делают этот материал пригодным для чувствительных телефонных реле и токопрерывателей.

Бегг указывает также на применение мощных свечей зажигания в двигателях внутреннего сгорания. Применение газа с большим октановым числом вызвало необходимость в использовании платиновольфрамовых сплавов, работающих в условиях высоких рабочих температур. Вскоре оказалось, что при таких температурах наблюдается рост зерен и сильное падение стойкости сплава, поэтому стали применять металлокерамические сплавы (псевдосплавы) из порошков платины и вольфрама с добавками, препятствующими росту зерен. Эти сплавы стойки против самых больших температурных нагрузок.

Крупковский, Рутковский и Столяж подробно сообщают об исследованиях сплавов для контактов вольфрам-медь и вольфрам-серебро [16]. Они получали требуемый вольфрамовый порошок из железосодержащей вольфрамовой руды (17,83% вольфрама, 20,41% железа, 0,63% углерода, 0,09% марганца и 0,37% кремния и 0,05% серы). Полученную по методу Альтертума и Смителса окись вольфрама восстанавливали водородом; медный порошок применяли электролитический; серебряный — осажденный из раствора азотнокислого серебра.

Для изготовления контактов смесь порошков вольфрама и меди механически перемешивали 48 час. в стеклянных сосудах с фарфоровыми шарами и затем отжигали 6—8 час. в водороде при 600°. Цилиндрические брикеты диаметром 8 мм и длиной 10—18 мм из смеси вольфрама с медью спекали при 1100°, из смеси порошков вольфрама с серебром — при 1000°. В результате каждого из этих процессов образовывались жидкие фазы.

В других опытах брикеты из вольфрамового порошка, завернутые в медную фольгу, отжигали в водороде в течение 3 час. при 1000°, после отжига заготовки пропитывали жидкой медью в атмосфере водорода или без защиты. Вследствие поверхностного окисления заготовок количество поглощенной меди могло быть установлено только химическим анализом. Вольфрамовый «каркас» при величине зерен 1—2 мк принял в процессе пропитки за

1 час при 1200° 0,45% меди, за 7 час.— 12%. При величине зерен от 50 до 300 мк содержание меди в пропитываемом материале возросло до 16—20%.

На полученных таким образом образцах были определены интересующие авторов свойства. Для определения потерь на угар испытания проводили на специальном приборе, в котором при нагрузке 7,5 а и 175 в обеспечивалось 30 000 включений за 3 час. 25 мин.; приведены потери в весе в граммах. В согласии с данными других исследователей высокая степень чистоты применяемых контактов обеспечивает их хорошие свойства; наличие примесей сильно ухудшает эти свойства. Материалы для контактов, состоящие из 60—70% вольфрама и 30—40% меди или из 60—70% вольфрама и 30—40% серебра, характеризовались высокой твердостью и небольшими потерями на угар. Композиции с крупнозернистыми вольфрамовыми порошками обладали лучшими свойствами, чем с мелкозернистым вольфрамовым порошком. Авторы рекомендуют следующие оптимальные условия изготовления металлокерамических контактов:

- а) применение крупнозернистого вольфрамового порошка (от 50 до 300 мк);
- б) применение высоких давлений прессования (выше 15 т/см²);
- в) спекание W-Cu при 1100° и W-Ag при 1000° ;
- г) продолжительность спекания 3—4 часа;
- д) применение водорода в качестве защитного газа.

В более поздних исследованиях Крупковский, Рутковский и Столяж [16—18] изучали изготовление и испытание контактов для промышленных назначений. Большое количество вольфрамового порошка получали из отходов электроламповой промышленности. После двухчасового прокаливания на воздухе в интервале 900 — 1000° образовывался вольфрамовый ангидрид, после просева его восстанавливали в течение 4 час. при 1000° в водороде, получая вольфрамовый порошок с 99,4% W; величина частиц 1—3 мк. Более крупнозернистые вольфрамовые порошки были получены измельчением спеченных вольфрамовых прутков.

К контактными вольфрамово-медным пластинкам длиной 35 мм, шириной 25 мм и толщиной 3 мм, предназначенным для шахтных электровозов и под токовую нагрузку 75 а при напряжении 6000 в, прибавляли небольшое количество никеля. Изготовленные вольфрамово-медные композиции для контактов прессовали при давлении 4,1 т/см² и спекали в течение 3 час. при 1100° . Часть этих материалов содержала от 5 до 10% никеля; в отдельных случаях проводили горячую допрессовку в интервале температур 800 — 1000° . Давление при допрессовке составляло 2 т/см² и чаще 4 т/см².

Контакты для электрических машин испытывают при 300 а и 600 в, давая около 60 включений в час; при торможении напряжение может подняться до 6000 в. Применявшиеся ранее контакты из прокатанной электролитической меди были с успехом заменены металлокерамическими контактами из 80% вольфрама и 20% меди или серебра. Были проведены также опыты по получению металлокерамических роликовых электродов для автоматических сварочных аппаратов и контактов для пусковых реостатов. Для изготовления маленьких пластинок в телеграфных аппаратах применяли материал с 94% вольфрама и 6% кобальта и 90% вольфрама с 10% кобальта или серебра.

При применении металлокерамических композиций важным моментом является их связь с металлом-основой. Крепление большей частью осуществляют с помощью твердых припоев. Согласно данным Крупковского и сотрудников, для этой цели используют сплав из 88,17% меди, 10,57% цинка и 0,013% свинца.

Изготовленные авторами контакты были испытаны в промышленности. Особенно удовлетворительные результаты были получены в шахтных электровозах. Материалы для контактов в аппаратах высокого напряжения были испытаны в электротехническом институте в Москве; металлокерамические вольфрамовые контакты показали большое преимущество перед контактами из чистой меди. Контакты для сварочных аппаратов и для пусковых реостатов не отвечали поставленным требованиям, а контакты для телеграфных аппаратов обнаружили хорошие свойства. В последнем случае наилучшие результаты были получены на кованных прутках чистого вольфрама.

Новые опыты Рутковского и Столяжа [19] заключались в прессовании из вольфрамового порошка в стальной матрице цилиндров диаметром 7,5 мм, длиной 13—15 мм, пропитку проводили в печи Тамманна. На вольфрамовой проволоке подвешивали две вольфрамовые «каркасные» заготовки, помещавшиеся над находящейся в графитовом тигле медью. После расплавления (в защитной атмосфере) и нагрева меди до требуемой температуры обе вольфрамовые заготовки погружали в медь и выдерживали в ней 20 мин. Поверхность пропитанных образцов обрабатывали твердосплавным инструментом. Плотность пропитанных деталей определяли до и после пропитки, кроме того, определяли пористость, количество поглощенной меди, твердость, электропроводность и потерю в весе на угар. Эту потерю определяли взвешиванием до и после 30 000 включений при нагрузке 8 а и 170 в. Описаны также опыты по получению пропиткой сплава из 30,34% меди, 44,43% серебра и 24,86% цинка. Эта композиция обладала низкой электропроводностью.

По данным Рутковского и Столяжа, контакты, полученные из сплавов вольфрама, пропитанных медью или серебром, обладали следующими преимуществами:

- а) имели лучшие свойства, чем контакты, полученные с помощью прессования и спекания порошков;
- б) были дешевле, так как при пропитке нет необходимости в изготовлении медных или серебряных порошков;
- в) требовали меньшей продолжительности процесса изготовления;
- г) по сравнению с обычными металлокерамическими изделиями обладали более длительным сроком службы.

К недостаткам метода пропитки следует отнести:

- а) потребность в специальных печах при серийном выпуске продукции;
- б) затруднительность точного расчета (шихтовки) количества пропитывающего металла;
- в) возможность механической обработки пропитанных изделий лишь твердосплавными инструментами.

Беспористые композиции для контактов могут быть получены соответствующей обработкой давлением. Согласно Ландграфу [20], применяемые порошки совершенно не должны содержать окислов. Беспористые металлокерамические композиции, например из вольфрама и серебра, весьма пластичны и легко перерабатываются на полосы и проволоку.

Джеффи и Нильсен [21] сообщают об изготовлении металлокерамических сплавов платины с вольфрамом, которые служат также материалом для контактов. Порошок платины получали при растворении отходов платины в царской водке, выпаривании и обработке остатка соляной кислотой с последующим высаживанием из раствора хлористой платины тонкодисперсного платинового порошка цинком. Промытую и прокаленную при 750° губчатую платину смешивали в барабане с очень чистым вольфрамовым порошком и из этой смеси при давлении 2 т/см² прессовали штабики размером 6,35 × 6,35 × 1,27 мм. Прессованные штабики предварительно спекали в течение 2 час. при 1000°. Окончательное спекание в атмосфере очищенного водорода вели при более высокой температуре в колокольной печи.

Спекание композиций на основе серебра с применением соединений серебра описывает Пальме [22]. При спекании композиций на основе серебра часто происходит падение плотности, так как освобождающиеся при нагреве «захлопнутые» газы при прессовании приводят к вспучиванию брикета. В описываемых опытах вместо порошка металлического серебра применяли окись серебра и углекислое серебро; при спекании в водороде при 200° и на воздухе при 350° эти соединения полностью восстанавливались. В первой серии опытов получали серебря-

но-никелевые композиции из 60% серебра и 40% никеля и 85% серебра и 15% никеля, во второй серии — композиции серебро-графит с 20% графита, в третьей серии опытов — композиции из серебра и окиси кадмия с 60% кадмия. Давления прессования лежали в пределах 0,5—5 $\tau/\text{см}^2$. Образцы, помещенные в холодную печь, нагревали один час при 900° в водороде или в присутствии геттеров. Плотность спеченных серебряно-никелевых композиций с 60% серебра увеличивалась, если серебро вводили не в виде металла, а в виде Ag_2O и особенно Ag_2CO_3 . При давлении прессования 1 $\tau/\text{см}^2$ применение Ag_2O давало максимальную плотность. Присадка Ag_2CO_3 обеспечивала после спекания получение значительно более высоких плотностей (композиции с 85% серебра; давление прессования от 0,5 до 2 $\tau/\text{см}^2$) по сравнению с применением Ag или Ag_2O . Аналогичные результаты наблюдались при испытании образцов из серебра и графита, спеченных в водороде.

Одночасовое спекание на воздухе при 900° смеси из серебра и окиси кадмия при применении металлического серебра обеспечивало после спекания наиболее высокие плотности даже при небольших давлениях прессования. Аналогичные опыты с композициями из Ag-W и Ag-Mo оказались неудачными, так как при разложении соединений серебра вольфрам и молибден окислялись и в дальнейшем присутствующим водородом не восстанавливались.

В работе, посвященной материалам для контактов слаботочной техники, Фишер [23] описывает металлокерамические сплавы серебра с никелем, обладающие более высокой износостойкостью и меньшей склонностью к привариванию, чем чистое серебро.

Подробные данные о испытании контактов приводят Кейль и Мейер [24]. Для исследования изолирующего действия тонких слоев окислы на поверхность контакта испытывали различные материалы с помощью прибора для испытания, работающего в резонансе при частоте 100 $\mu\text{ц}$. Нагрузка на контакты осуществлялась постоянным током. Продолжительность горения дуги при разрыве цепи (36 в; 4 а) составляла 0,001 м/сек. Было исследовано 12 видов материалов: вольфрам, молибден, никель, медь, серебро и сплавы: медь-вольфрам 50 : 50; серебро-вольфрам 40 : 60 и 70 : 30; серебро-молибден 50 : 50 и 70 : 30; серебро-никель 50 : 50 и 80 : 20. Определялись замыкание контактов при 36 в и 4 а, состояние поверхности электродов, их обгорание (мг/а-час) и число включений при испытании. Налеты, возникающие на контактах из металлокерамических композиций после большого числа включений, являются окислами составляющих композицию металлов, дающими легкоплавкую эвтектику. В системе медь — вольфрам — кислород

CuWO_4 образуется при температуре выше 500° ; в системе серебро — вольфрам — кислород образуется AgWO_4 , а в системе серебро — молибден — кислород — соединение Ag_2MoO_4 . Эти заключения подтверждаются на опытах по прокаливанию окислов при доступе воздуха. Для объяснения процессов окисления, происходящих на поверхностях металлокерамических композиций, были проведены опыты по определению окалинообразования. В системах серебро — вольфрам — кислород и серебро — молибден — кислород при относительно низких температурах на поверхности контактов возникают стекловидные плски. Поэтому контактные материалы серебро — никель предпочтительнее в ряде случаев, в частности, когда стойкость против обгорания контактов из тонкого серебра и чистых сплавов серебра недостаточна.

Гагель и Диттлер [25] также сообщают, что для средних нагрузок применяются металлокерамические контакты из Ag-Ni и Ag-Ni-W, так как эти контакты «не ошлаковываются». Металлокерамические контакты из серебра с присадкой окиси кадмия испытывались в пусковых устройствах электромоторов.

Как показывает Кейль [26], относительно низкая температура диссоциации окиси кадмия позволяет сохранять поверхность контакта металлической и, следовательно, хорошо проводящей; кроме того, кадмий действует как гаситель дуги. Для контактов, работающих при больших мощностях ($>1000 \text{ в}$, $>1000 \text{ а}$), применяют металлокерамические композиции на основе медь-вольфрам, серебро-никель, серебро-вольфрам и серебро-молибден. Масляные выключатели большой мощности и разрывные контакты изготовляют, по Кейлю и Мейсеру [27], из псевдосплава медь-вольфрам. Воздушные выключатели средней и высокой мощности — из сплавов серебро-никель и серебро-вольфрам. Металлокерамические контакты — из смеси металл — окись металла (с меньшей, чем чистые металлы, склонностью к привариванию); такие смеси, как серебро — окись кадмия и серебро — окись свинца применяют для изготовления частей пускателей моторов, подъемников и для деталей нужд телеуправления.

Металлокерамические контакты из сплавов Ag-W и Ag-Mo описывает Вамберский [28]. Он отмечает, что сочетание серебро-никель позволяет обеспечивать «универсальное» применение контактов; материал на этой основе хорошо прокатывается и это позволяет экономично изготовлять небольшие контакты.

Исследуя общую связь между металлокерамическими и компактными материалами, Гофманн и Шмаленбах [29] также исследовали прочность сцепления контактного материала с контактодержателем. Вместо обычно применяемого припайвания было предложено обеспечить прочную связь прессованием и

спеканием. Исследовано влияние в этом случае величины частиц, давления прессования, температуры и продолжительности спекания. Материалу контактодержателя предварительно придавалась шероховатость (насечкой); твердость и прочность при изгибе повышалась за счет допрессовки после спекания. Таким образом, контакты из серебра и графита могли быть прикреплены к меди, на которую предварительно наносился слой серебряного порошка. Однако полученные результаты не являются еще удовлетворительными; можно ожидать, что лучшие результаты будут получены при спекании в присутствии жидкой фазы или при горячем прессовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kieffer, R., Benesovsky, F.—Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1949, Bd 94, S. 284—94.
2. Greenwood, H. W.—Engineer, 1950, v. 190, p. 384—85.
3. Greenwood, H. W.—Iron and Steel, 1951, v. 24, p. 97—98.
4. Schwarzkopf, P.—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1950, Bd 262, S. 218—22.
5. Stern, G.—Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, p. 56—62.
6. Stern, G. In: Seventh. Ann. Spring Meeting Metall Powder Assoc. 1951, p. 14—21.
7. Stern, G., Gerzina, J. A.—Iron Age, 1950, p. 74—77.
8. Zapf, G.—Stahl und Eisen, 1954, Bd 74, Heft 6, S. 338—47.
9. Eisenkolb, F.—Wiss. Z. T. H. Dresden, 1952—1953, Bd 2, S. 215—26; Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, Bd 24, S. 257—66.
10. Eisenkolb, F.—Technik, 1952, Bd 7, S. 311—18.
11. Eisenkolb, F.—Dtsch. Elektrotechnik, 1952, Bd 6, S. 548—53.
12. Palme, R.—Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, p. 32—34.
13. Rose, K.—Mater and Methods, 1953, v. 37, № 4, p. 86—89.
14. Goetzel, C. G.—Powder Metallurgy Bull., 1951, v. 6, p. 35—40.
15. Beggs, R. K.—J. Metals, 1951, v. 3, № 10, p. 860—65.
16. Krupkowski, A., Rutkowski, W., Stolarz, St.—Prace Gown. Inst. Met., 1951, t. 3, s. 149—60.
17. Krupkowski, A., Rutkowski, W., Stolarz, St.—Prace Gown. Inst. Met., 1951, t. 3, s. 297—305.
18. Stolarz St.—Hutnik, 1951, t. 18, s. 321—25.
19. Rutkowski, W., Stolarz, St.—Prace Gown. Inst. Met., 1952, t. 4, s. 67—81.
20. Landgraf, O.—Metall, 1949, Bd 3, S. 184—86.
21. Jaffee, R. J., Nielsen, H. P.—Powder Metallurgy Bull., 1948, v. 3, p. 116—18.
22. Palme, R.—Metall, 1952, Bd 6, S. 369—71.
23. Fischer, H. In: Festschrift z. 100 jähr. Jubiläum der Platinschmelze Herausg., 1950, S. 101—13.
24. Keil, A., Meyer, C.—L.—Elektrotechn. Z., 1952, Bd 73, S. 31—34.
25. Gagel, H., Dittler, H.—Elektrotechn. Z., 1952, Bd 73, S. 293.
26. Keil, A.—Z. Metallkunde, 1953, Bd 44, S. 167.
27. Keil, A., Meyer, G.—L.—Z. Metallkunde, 1954, Bd 45, № 3, S. 119—22.
28. Vamberský, A.—Elektrotechn. Obzor, 1952, s. 272—78.
29. Hofmann, W., Schmalenbach, E. Abhandl. Braunschweig. wiss. Ges., 1951, Bd 3, S. 163—76.
30. Hofmann, W., Schmalenbach, E.—Arch. Eisenhüttenwesen, 1952, Bd 23, S. 136—43.

ВАКУУМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ГЕТТЕРЫ

Р. ВИТТИГ

Как указывает Пальме [1], вольфрам и молибден играют и до настоящего времени главную роль в вакуумной технике, так как оба эти материала объединяют в себе свойства, благоприятные для применения в вакуумной технике (низкая упругость пара, малая распыляемость, небольшой коэффициент теплового расширения и т. д.).

В этой отрасли техники имеют значение также никель, железо, сплавы железа с никелем и молибденом, железо с никелем и кобальтом. Если применение методов порошковой металлургии для получения вольфрама и молибдена обусловлено в основном технологическими причинами, то металлокерамическое производство упомянутых металлов и сплавов группы железа основано на возможности получения особых свойств.

Согласно сообщению Бартельса [2], железо обладает благоприятными для вакуумной техники свойствами только при условии высокой чистоты. Такое железо нельзя получить обычным металлургическим путем; спеканием же особо чистого порошка карбонильного железа удается получить материал с требуемыми свойствами. Вследствие высокой чистоты карбонильное железо склонно к сильному росту зерен, однако нежелательный рост зерен можно приостановить при помощи специальных дисперсных присадок.

Бартельс особо упоминает сплав хастеллой (22% Fe, 58% Ni, 20% Mo), отличающийся выдающейся жаропрочностью и обрабатываемый несколько легче, чем молибден.

Важной группой материалов для целей современной вакуумной техники являются сплавы, дающие герметичную сварку со стеклом. Такие сплавы служат, например, для подведения через стеклянную стенку вакуумного сосуда контактных проводов или для направления на вакуумные сосуды металлических крышек и колец. Хорошая смачиваемость является необходимым условием того, что соединения стекла и металла будут вакуумноплотными. Поскольку чистые металлические поверхности

стеклом не смачиваются, используют промежуточные слои в виде окисных пленок. Окислы металлов способны растворяться в стекле и таким образом образовывать «промежуточное стекло» в переходной зоне. Для того чтобы в стекле не возникали слишком большие напряжения, металл и стекло должны иметь близкие и небольшие коэффициенты термического расширения. Это обеспечивается соответствующим подбором состава — соотношением содержания кобальта и никеля в сплаве Fe-Ni-Co. Небольшая величина коэффициента термического расширения сохраняется лишь до точки Кюри; за пределами этой температуры этот коэффициент резко возрастает. Вольфрам и молибден также обладают малым коэффициентом термического расширения, который и при более высоких температурах в основном изменяется по линейному закону. Поэтому, как сообщает Пальме [1], вольфрам и молибден имеют широкое применение для контактирования со стеклом.

Другую важную для вакуумной техники группу материалов представляют геттеры. Это — твердые тела, обладающие способностью сильно поглощать и удерживать газы. Их применяют, например, в радиолампах для сокращения времени откачки или для улучшения вакуума. Известно, что практически все металлы после интенсивной дегазации обладают способностью поглощать газы как в результате абсорбции, так и за счет поверхностного окисления. Кроме того, некоторые металлы обладают способностью растворять газы при повышенных температурах. Свойства геттеров используются в промышленности с 1939 г. (см., например, Эспе и Кнолля [3]). Работы, проведенные в Германии во время второй мировой войны, описаны у Эспе [4]. Обширная работа, посвященная всем вопросам, связанным со свойствами и применением геттеров, опубликована Эспе, Кноллем и Вильдером [5].

Различают коррозионное поглощение газов и поглощение через механизм растворения. Коррозия происходит, если образующийся оксидный слой порист и возможно дальнейшее окисление. В этом случае необходимо, чтобы окисел имел меньший объем, чем окисляемый металл. Это требование соблюдается, например, у щелочных и щелочноземельных металлов. Механизм растворения относится к металлам, растворяющим газы в своей решетке.

Геттеры применяют в различных видах: как компактный материал в виде листов или проволоки, в виде покрытий (порошок наносят при спекании на поверхность электродов) или «геттеров-испарителей». Соответствующие металлы, обычно редкоземельные, испаряют, нагревая подслоем (токамаи высокой частоты или бомбардировкой электронами). Металличе-

ский пар конденсируется на всех холодных участках, особенно на стенках ламп, и образует так называемое «геттерное зеркало». Это большая поверхность в состоянии связи химически или физически остатки всех газов, кроме благородных.

Тантал, ниобий, цирконий и торий способны растворять большие количества газов — по объему в сотни раз больше, чем их собственный объем. Как правило, их используют в компактном виде как покрытия.

Вопрос о том, происходит ли наряду с физическим растворением также и образование соединений, не обсуждался.

Поглощающая способность зависит от температуры. Оптимум для тантала лежит при 600° , для ниобия — между 400 и 900° , для тория — между 400 и 500° . Цирконий быстро поглощает водород в интервале температур 300 — 400° , а кислород, азот и окислы углерода — лишь при значительно более высокой температуре (около 800°). Перед использованием геттеры необходимо дегазировать в вакууме при высокой температуре. В «геттерных» покрытиях это происходит в процессе спекания. Температура дегазации для ниобия и тантала очень высока (1400 и 1650°), так что в качестве подслоя может быть использован только молибден. Цирконий и торий дегазируют при более низких температурах (800 — 1000°), если подслоем служат железо и никель; при дегазации на графитовом подслое применяют температуру 1500 — 1600° . Геттеры часто наносят на электроды в виде пасты или с помощью «катафореза» (осаждение коллоидального порошка из пасты постоянным током). Этот метод описывает Эспе [4].

Названные материалы работают при весьма высоких температурах. Более низкие рабочие температуры могут применяться в так называемом сето-геттере — сплаве из 20% мишметалла (главным образом церий) и 80% тория. Температура дегазации составляет 800° . Заметное поглощение газов наблюдается уже при 80 — 130° . Максимум абсорбционной способности лежит в интервале температуры 200 — 500° . Вследствие его низкой рабочей температуры сето-геттер можно применять также и для серебряных и медных электродов. В последнее время было установлено, что титан также обладает свойствами геттеров.

Для применения в качестве геттеров-испарителей пригодны в первую очередь щелочноземельные металлы — алюминий и магний. Они должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) обладать при обычных условиях дегазации низкой упругостью пара (менее 10^{-2} мм рт. ст.);
- 2) легко испаряться;
- 3) обладать при работе вакуумных ламп при температуре 200° очень низкой упругостью пара (менее 10^{-7} мм рт. ст.);
- 4) в интервале между комнатной и рабочей температурой

быть очень активным. Для того чтобы газы могли легко диффундировать во внутрь «геттерного зеркала», образовавшийся оксидный слой должен быть пористым и неплотно прилегающим;

5) образующиеся химические соединения должны быть прочными, чтобы в процессе работы при повышенных температурах или во время бомбардировки электронами абсорбированные газы не выделялись вновь;

6) в газонаполненных лампах остаточный абсорбированный газ не должен быть вытеснен газом (например, парами ртути), находящимся во время службы в лампе.

Эти условия выполняются для алюминия, магния и всех щелочноземельных металлов со следующими ограничениями: условие 1 не выполняется для магния при повышенных температурах;

условие 2 не выполняется для алюминия;

условие 3 не выполняется для магния;

условие 4 не выполняется для магния и алюминия;

условие 5 выполняется для всех щелочноземельных металлов, для алюминия и магния — лишь до температуры 200°;

условие 6 выполняется только для магния.

Главной составляющей большинства геттеров-испарителей является барий, который среди материалов этого рода наиболее эффективен. Барий применяют чистым или вместе с магнием, алюминием, танталом, торием, стронцием или кальцием. Чистый барий реагирует при комнатной температуре с кислородом или с водяным паром и становится неактивным. Как пишет Эспе [4], с этим недостатком можно бороться с помощью специальных методов изготовления геттеров. Один из очень хороших геттеров-испарителей — так называемый *baro*-геттер; его изготавливают смешиванием алюминиевобариевого сплава с окисью железа и порошком тория.

Геттеры-испарители на основе бария обладают тем преимуществом, что они действительны и при комнатной температуре. Однако, применяя их, не следует забывать и о некоторых недостатках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Palmc, R.— *Planceber. Pulvermetallurgie*, 1953, Bd I, S. 61—71.
2. Bartels, H. J. in: Wanke. *Einführung in die Pulvermetallurgie*. S. 164—68.
3. Espe, W., Knoll, M. *Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik*, Berlin, Springer, 1936.
4. Espe, W.— *Powder Metallurgy Bull.*, 1948, v. 3, p. 100—11.
5. Espe, W., Knoll, M., Wilder, M. P.— *Electronics*, 1950, v. 23, p. 80—86.

РАЗВИТИЕ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В 1954—1957 гг. (ПОСЛЕСЛОВИЕ АВТОРА)

Вопросы дальнейшего развития порошковой металлургии рассматривались на ряде международных конференций. Второй очередной семинар в Австрии (Реутте, июнь 1955 г.), так называемый *De re metallica*, был посвящен в основном проблемам высокотемпературных порошковых материалов. Некоторые теоретические вопросы по проблемам порошковой металлургии обсуждались на III Международном Конгрессе по физике твердого тела (Мадрид, апрель 1956 г.). Международная конференция в Риме занималась по преимуществу прикладными вопросами порошковой металлургии (октябрь 1956 г.). Наконец, в 1957 г. на двух специальных конференциях в Германии были рассмотрены и теоретические и практические вопросы порошковой металлургии: в мае в ГДР (Айзенах) и в июне в ФРГ (Лахен) ¹.

Следует заметить, что в обзорный период принципиально новых положений в развитии металлокерамики не установлено. Существенные улучшения достигнуты в производстве порошковых материалов и в повышении их качества, что открывает новые возможности применения этих материалов.

В области производства металлических порошков необходимо отметить в первую очередь получение весьма тонких порошков и порошков с особой заданной формой частиц — шаровидной для фильтров или плоской для анизотропных материалов. Усовершенствованы способы непосредственного извлечения порошков из выщелоченных руд; все большее распространение получают методы распыления как железных, так и нежелезных металлических порошков. Ввиду дешевизны сохраняет свое значение получение губчатого железа из рудной мелочи. Улучшены методы измерения размеров частиц, особенно тонких (седиментация, газовая адсорбция).

В области прессования изучали изменение и распределение давления при уплотнении, применение двухкратного цикла прессования и спекания, гидростатическое прессование (для

¹ В 1958 г. состоялся третий очередной семинар в Австрии (г. Реутте).—
Прим. ред.

твердых и хрупких порошков). Шире стали применять прокатку металлических порошков, в частности в валках с вертикальным расположением и с использованием подложки; это позволило получать более толстый прокат.

Процессы спекания все чаще исследуют на моделях, в частности улучшен метод Кучинского. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, полноценная теория спекания еще не создана. Это обусловлено большим многообразием способов переноса вещества при спекании и влиянием вторичных факторов, действующих различно на разные металлы. Все же можно отметить известные достижения в оценке влияния и роли в процессе спекания этих вторичных факторов.

Для получения малопористых и беспористых материалов с высокими механическими свойствами все чаще используют технологию спекания с образованием жидкой фазы; недостатком этого способа является большая усадка. Ширится применение в качестве защитных сред особо чистого водорода и благородных газов; успешно развивается вакуумная техника. В качестве защитной среды по-прежнему используют продукты распада аммиака.

Отмечается стремление к повышению прочности порошковых материалов на железной основе и химической стойкости, что достигается легированием и двукратным циклом прессования и спекания. Эта технология позволяет также уменьшать допуски. Присадки меди к железу приводят к повышению прочности и к более равномерной усадке. В связи с этим технология пропитки, по-видимому, отходит на задний план.

Осваиваются весьма перспективные процессы фосфатирования порошкового железа. Большой интерес представляют нержавеющей порошковые стали; необходимый для этого порошок получают главным образом распылением или методом «интеркристаллитной коррозии»; другие методы имеют меньшее значение.

Присадки фосфора и сплавов бора, образующих жидкую фазу при спекании, улучшают спекаемость нержавеющей стали.

Имеются достижения в промышленном освоении производства поршневых колец и фильтров.

Мировое производство порошков железа оценивается в 1956 г. в 70 тыс. т, главным образом в США и Швеции. Рост производства изделий из спеченного железа в последние годы несколько замедлился, хотя требования на эту продукцию неизменно растут.

В области металлокерамики на базе цветных металлов существенных изменений нет. Здесь наибольший интерес представляют фильтры, фрикционные и антифрикционные материалы. В качестве фрикционных материалов с повышенными

антикоррозионными свойствами сейчас чаще используют металлокерамику из цветных металлов; для работ при повышенных температурах предпочитают фрикционные материалы на железной основе (с графитом).

Среди порошковых легких металлов все большее значение получает алюминий — так называемой «САП», которым в числе прочих интересуется атомная промышленность. Достижением последнего времени является так называемый «тяжелый порошок» (алюминий с повышенной относительной плотностью). В атомной технике особую роль приобретает спеченный бериллий и цирконий. В развитии порошковой металлургии титана по-прежнему основной вопрос — использование отходов переработки титана и его сплавов.

Надо отметить также получение литого молибдена, не уступающего по качеству порошковому; применение того или другого сорта становится вопросом экономии. В отношении твердых сплавов следует отметить замену кобальтовой связки на сплавы железо-никель и тенденцию к уменьшению количества связки или даже вовсе отказу от нее. Применяя горячее прессование, стало возможным изготавливать сравнительно крупные вкладыши из твердых сплавов для пресс-формы. Дальнейшее развитие получила минералокерамика, особенно совместно с карбидами, для целей резания. Впрочем, по удельному весу эти материалы едва ли составляют более 1—2% от производства твердых сплавов.

Большой интерес представляют высокотемпературные порошковые материалы — керамикометаллические, интерметаллические. Пока, к сожалению, не удалось разрешить проблему вязкости и термостойкости керамикометаллических материалов (сочетание металла и неметалла) в такой степени, чтобы удовлетворить требования машиностроения. Лучшими материалами этого класса являются пока керметы на базе карбида титана с жаропрочной связкой. В этой области много работают, созданы многочисленные способы высокотемпературных испытаний.

Из числа интерметаллических соединений перспективны никель-алюминий и силицид молибдена, но все еще встречаются некоторые трудности в практическом их освоении. Получение боридов металлов в промышленном масштабе не увенчалось еще должным успехом. Однако есть основания считать, что именно на этой основе удастся разрешить проблему получения жаропрочных материалов для службы при особо высоких температурах.

Интересные результаты получены в области материалов с особыми физическими свойствами — материалы с высокой проницаемостью и малой коэрцитивной силой на базе железа, алюминия и кремния; постоянные магниты на основе марганец-

висмут или из тончайшего железного порошка; улучшенные контакты вольфрам-серебро и никель-серебро с тонкой структурой. Преимущество точного пропорционирования состава имеет в этой области порошковой металлургии важное значение.

Ширится специальная литература по порошковой металлургии: ежегодно публикуется более 350 работ. Все большее значение получает порошковая металлургия в учебной и научной работе высших учебных заведений; в ряде вузов введены специальные курсы по порошковой металлургии для металлургов и технологов. В СССР создана специализация «Порошковая металлургия» и осуществляется систематическая подготовка специалистов этого профиля.

Дрезден, Институт материаловедения Высшей технической школы

Август 1957 г.

Ф. АИЗЕНКОЛЬБ

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Pokroky práškové metalurgie. Praha, 1954. 711 s.
2. Powder metallurgy. Paris, 1955. 300 p.
3. Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов, Киев, 1956. 145 с.
4. Lenel, F. V. Powder metallurgy—now. Philadelphia, 1956. 34 p.
5. Lang, H. R. The physics of particle size analysis. London, 1954. 218 p.
6. Cadlee, R. D. Particle size determination. New York—London, 1955. 303 p.
7. Seith, W. Diffusion in Metallen. 2. Aufl. Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer, 1955.
8. Höganäs. Iron powder handbook. V. 1. Basic information on iron powder metallurgy. Schweden, 1957.
9. Agte, C., Ocetek, K. Metallfilter. Berlin, 1957. 134 S.
10. Hausner, H. H., Roboff, S. B. Materials for nuclear power reactors. London—New York, 1955. 224 p.
11. Reactor handbook. New York—Toronto—London, 1955. 610 p.
12. Adenstedt, H. K. Handbook on titanium. Pt I (Aug. 1954). 198 p.; pt II (Sept. 1955) 155 p.
13. Miller, G. L. Zirconium. London, 1954. 382 p.
14. Lustman, B., Kerze, F. The metallurgy of zirconium. New York—Toronto—London, 1955. 776 p.
15. Northcott, L. Molybdenum. London, 1956. 222 p.
16. Proc. of the annual meeting. Metal Powder Assoc. New York, 1954, 1955, 1956, 1957.
17. Sympos. on powder metallurgy 1954. London, 1956 (Spec. Rept № 58). 390 p.
18. Вопросы порошковой металлургии. Киев, 1955. 195 с.
19. Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe. Vorträge 2. Planseesemin. «De Re Metallica». Wien, 1956. 472 S.

К гл. I

1954

1. Compas, P.—Rev. Gén. Méc., 1954, v. 38, p. 119—23.
2. Du Pont, B. T.—Iron Age, 1954, v. 174, p. 74—75.
3. Girschig, R.—Rev. Métallurgie, 1954, v. 51, p. 665—73.
4. Gray, A. G.—Steel, 1954, v. 134, p. 88—91.
5. Greenwood, H. W. In: Kempe's Engineers Yearbook, 59th Edit., 1954, v. 1, p. 671—78.
6. Greenwood, H. W.—Engineer, 1954, v. 198, p. 780—81.
7. Greenwood, H. W.—Machinery Lloyd, 1954, v. 25, p. 63—72.
8. Greenwood, H. W.—Machinery Lloyd, 1954, v. 26, № 21, p. 105—06.
9. Hammond, R.—Pract. Engng, 1954, v. 30, p. 403—04.
10. Hausner, H. H.—Precis Metal Mold., 1954, v. 12, № 8, p. 42.
11. Meyer, R. Usine nouvelle, Frühjahrsausg. 1954, S. 33.
12. Powder metallurgy.—Engineering, 1954, v. 178, № 4640, p. 850—54.
13. Powdered metals—New uses may surprise you. In: Product Engng. Ann. Handbook. 1954, p. 28—31.
14. Schwarz, A.—Z. VDI, 1954, Bd 96, № 28, p. 962.
15. Talmage, R.—Mech. Engng, 1954, v. 76, p. 817—20.
16. Thien-Chi, M. N.—Métaux (Corros.-Inds), 1954, v. 29, p. 269—91.
17. Whitelaw, A. R.—J. Instn. Automat. and Aeronaut. Engrs, 1954, v. 14, p. 149—52.

1955

18. Bryjak, E.—Przeegl. Elektrotechn., 1955, t. 31, S. 574—75.
19. Cavé, R.—Mém. Artill. Franç., 1955, v. 29, p. 189—251, 257—304.
20. Du Pont, B. T.—Electr. Manufact., 1955, v. 55, p. 113—17.
21. Duwez, P.—Metal Progr., 1955, v. 68, p. 97—99.
22. Eudier, M.—J. Soc. Ingrs. Automob., 1955, v. 28, p. 257—62.
23. Fox, A. L.—Precis. Metal Mold., 1955, v. 13, p. 32—33, 36.
24. Fransson, A.—Tekn. Tidskr., 1955, Bd 85, S. 325—31.
25. Gordon, E., Shaw, J. D., Knopp, W. V.—Precis Metal Mold., 1955, v. 13, p. 34—35, 38, 81.
26. Greenwood, H. W.—Metallurgia (Manch.), 1955, v. 51, p. 33—35.
27. Hausner, H. H.—Metal Progr., 1955, v. 68, p. 101—05.
28. Hausner, H. H., Kells, M. C.—Mech. Engng, 1955, v. 77, p. 665—69.
29. Horton, B. I.—Mater. and Methods, 1955, v. 42, p. 92—93.
30. Jenkins, I.—Nature (London), 1955, v. 175, p. 276—79.
31. Michaelson, H. B.—Mater. and Methods, 1955, v. 41, p. 92—97.
32. Four parts that cost less by powder metallurgy.—Precis Metal Mold., 1955, v. 13, p. 36.
33. Powder metallurgy makes better reactor fuels and components.—Nucleonics, 1955, v. 13, p. 24—26.
34. Powder metallurgy.—J. Amer. Soc. Naval Engrs., 1955, v. 67, p. 521—22.
35. Fourth Annual Powder metallurgy directory.—Precis Metal Mold., 1955, v. 13, p. 71, 73, 75, 77, 79, 81, 83.
36. Polakowski, N. H.—Metal Progr., 1955, v. 67, p. 98—103.
37. Zeicher, M.—Rev. Univ. Min., 1955, v. 98, p. 594—605.

1956

38. Bia, A.—Riv. Mecc., 1956, v. 7, p. 32—34, 35—36.
39. Brownlee, L. D.—Engineering, 1956, v. 182, p. 331—32.
40. Chubachi, M., Fujiyama, T.—Sumitomo Metals, 1956, v. 8, p. 185—200. (Japan).
41. Cournot, J.—Métaux (Corros.-Inds), 1956, v. 31, p. 49—52. Fifth Annual Powder metallurgy directory.—Precis Metal Mold., 1956, v. 14, p. 71, 73, 75, 77, 79.

42. Greenwood, H. W.—*Metallurgia (Manch.)*, 1956, v. 52, p. 187—88.
43. Goetzal, C. G.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1956, v. 7, p. 94—95.
44. Kimura, T., Hausner, H. H.—*Metal. Progr.*, 1956, v. 69, p. 61—64.

К г л II

1954

1. Allen, J. A., Haigh, C. J.—*J. Chem. Educ.*, 1954, v. 31, p. 354—56.
2. Babcock, R. S.—*Iron Age*, 1954, v. 174, № 4, p. 105—08; № 6, p. 109—12; № 7, p. 122—24.
3. Bass, L.—*Z. angew. Math. und Phys.*, 1954, Bd 5, S. 283—92.
4. Bernard, R., Rivière, R.—*C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.*, 1954, v. 238, p. 666—69.
5. Breidenfeld, J.—*Metall*, 1954, v. 8, p. 194—97.
6. Cremer, E. In: *Proc. Intern. Symp. React. Solids II, Gothenburg 1954*, p. 1043—49.
7. Данков, П. Д., Андрущенко, Н. К.—*Ж. техн. химии*, 1954, № 3, с. 519—24.
8. Engels, K.—*Metall*, 1954, v. 8, p. 102—07.
9. Forward, F. A.—*Bull. Inst. Met.*, 1954, v. 2, p. 113—16.
10. Greenwood, H. W.—*Metallurgia (Manch.)*, 1954, v. 49, p. 135—36.
11. Грицан, Д. Н., Булгакова, А. М.—*Ж. физ. химии*, 1954, № 2, с. 258—64.
12. Грицан, Д. Н., Булгакова, А. М., Золотарева, Г. А.—*Ж. техн. химии*, 1954, № 2, с. 337—44.
13. Guédra, M.—*Mét. Constr. Mécan.*, 1954, v. 86, p. 913—14.
14. Hajzler, O.—*Strojirenstvi*, 1954, r. 4, S. 363—66.
15. Hess, W.—*Aluminium Suisse*, 1954, v. 4, p. 183—90.
16. Hüttig, G. F. In: *Proc. Intern. Symp. Reactivity Solids II, Gothenburg 1954*, p. 979—99.
17. Hüttig, G. F., Simm, W., Glawitsch, G.—*Monatsh. Chem.*, 1954, Bd. 85, S. 1124—32.
18. Ibl, N.—*Helv. Chim. Acta*, 1954, v. 37, p. 1149—63.
19. Iron powder from ore.—*Precis Metal Mold.*, 1954, v. 12, p. 87.
20. Jaumont, F. E., Muldawer, L.—*Acta Metallurgica*, 1954, v. 2, p. 513—19.
21. Jones, W. D.—*Metal Treatm. and Drop Forging*, 1954, v. 21, p. 421—24.
22. Kaloc, J.—*Hutnické Listy*, 1954, r. 9, S. 83—88.
23. Kamack, H. J.—*Analyt. Chem.*, 1954, v. 26, p. 1623—30.
24. Kirwin, J. R., Homstock, J.—*Iron Age*, 1954, v. 173, p. 156—57.
25. Kneschke, A.—*Bergakademie*, 1954, Bd 6, S. 535—41.
26. Koberstein, E.—*Monatsh. Chem.*, 1954, Bd. 85, S. 1287—94.
27. Landt, E.—*Kolloid Z.*, 1954, Bd. 135, S. 91—96.
28. Mond Nickel Co. Broschüre Nr. 704 der Mond Nickel Co., 1954.
29. Nishioka, A., Sekikawa, K.—*J. Phys. Soc. Japan*, 1954, v. 9, p. 873—74.
30. Norris, G. C.—*Trans. Inst. Min. Metallurg.*, 1954, v. 63, p. 197—210.
31. Okuno, R. N., Mott, L. H.—*Iron Age*, 1954, v. 174, p. 132—33.
32. Modern plant makes Mg-powder.—*Chem. Engng*, 1954, v. 61, p. 122—24.
33. New plant describes method of producing iron powder.—*Precis Metal Mold*, 1954, v. 12, p. 87.
34. Rienäcker, G., Bremer, H., Unger, S. In: *Proc. Intern. Symp. React. Solids II, Gothenburg 1954*, p. 633—38.
35. Sales, H., Hüttig, G. F. Staub, 1954, № 37, S. 363—71.
36. Schubert-Birkenstaedt.—*Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1954, Bd. 276, S. 227—34.
37. Senderoff, S., Brenner, A.—*J. Electrochem. Soc.*, 1954, v. 101, p. 16—38.

38. Sheinartz, I., McCullough, H. M.—Powder Metallurgy Bull., 1954, v. 7, p. 22—24.
39. Torkar, K.—J. Chim. Phys., 1954, v. 51, p. 711—14.
40. Trzeciak, B.—Metallurgie und Giescreitechnik, 1954, Bd. 4, S. 179—82.
41. Wasberg, K. C.—Tidsskr. Kjemi, 14 (1954) 8, S. 146. Bergves. og Metallurgi, 1954, Bd. 14, S. 146—52.
42. Work, L. T.—Chem. Engng Progr., 1954, v. 50, p. 476—79.
43. Zwietering, P., Koks, H. L.—Nature, 1954, v. 173, p. 683—84.

1955

44. Adler, A.—Mater. and Methods, 1955, v. 41, p. 118—20.
45. Almond, J. K.—Metal Treatm. and Drop Forging, 1955, v. 22, p. 475—80.
46. Andreasen, A. H., Jensen, I. H.—Ber. Dtsch. Kram. Ges., 1955, Bd. 32, S. 232—26.
47. Babcock, C. M., Rethwisch, F. B.—Amer. Paint. J., 1955, v. 40, p. 68—92.
48. Brenner, R., Vidmayer, A.—Metall, 1955, Bd 9, S. 395—403.
49. Carman, E. K.—Metallurgia (Manch.), 1955, v. 52, p. 165—68.
50. Controlling powder size.—Metal Ind., 1955, v. 86, p. 276.
51. Corsini, N.—Metallurgia Ital., 1955, v. 47, p. 43—50.
52. Courtney, W. G.—J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1174.
53. Дерягин, Б. В., Сахаваева, Н. Н., Талаев, М. В.—Ж. техн. физ., 1955, № 5, с. 881—86.
54. Дроздов, Б. В.—Ж. прикл. химии, 1955, № 1, с. 45—51.
55. Елютин, В. П., Натансон, А. К.—Зав. лабор., 1955, № 7, с. 820—24.
56. Ernst, D. W., Amlie, R. F., Holt, M. L.—J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 461—69.
57. Forscher, F.—J. Franklin Inst., 1955, v. 259, p. 107—14.
58. Ein neues Gerät für die Sedimentationsanalyse spezifisch schwerer Körnungen im Bereiche von 0 bis 65 μ .—Tonind. Ztg, 1955, Bd 79, S. 27—31.
59. Грицан, Д. Н., Булгакова, А. М.—Докл. АН СССР, № 6, с. 1111—14.
60. Грицан, Д. Н., Булгакова, А. М.—Ж. физ. химии, 1955, № 4, с. 649—52.
61. Грицан, Д. Н., Булгакова, А. М., Багров, Н. Н.—Ж. физ. химии, 1955, № 2, с. 345—49.
62. Grobe, A. H., Roberts, G. A. In: Proc. Eleventh Ann. Meeting Metal Powder Assoc., 1, 1955, p. 28—42.
63. Gummeson, P. U., Forss, I. In: Proc. Eleventh Steel Inst., 1956, v. 184, p. 481.
64. Hulthén, S. I.—Metallurgia Ital., 1955, v. 47, p. 53—66; Amer. Machinist, 1955, v. 99, p. 149—54.
65. High purity nickel powder.—Metal Progr., 1955, с. 67, p. 148, 150, 152.
66. Kierkaйт, S.—Z. VDI, 1955, Bd. 97, S. 1009—11.
67. Kochanowska, A.—Czechoslov. J. Phys., 1955, r. 5, s. 279—80.
68. Kojima, H.—Nippon Kinzoku Gakkai-Si, 1955, v. 19, p. 74—77.
69. Lakhanpal, M. L., Anand, V. D., Puri, B. R.—Nature, 1955, v. 176, p. 692.
70. Leidenfrost, W.—Z. VDI, 1955, Bd. 97, S. 1235—42.
71. Marchant, J. D., Banning, L. H., Hergert, W. F.—U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., 1955, Nr. 5133.
72. Maurer, J., Forestier, H.—Rév. Metallurgie, 1955, v. 52, p. 811—15.

73. Metcalfe, A. G., Sump, C. H., Troy, W. C.—Metal Progr., 1955, v. 67, p. 81—84.
74. Metcalfe, A. G., Sump, C. H.—Mater. and Methods, 1955, v. 42, p. 96—98.
75. Mitsche, E., Onitsch-Modl, E. M.—Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1955, Bd. 100 S. 121—26.
76. Peck, W.—Industr. Chemist, 1955, v. 31, p. 593—97.
77. Pelzel, E.—Metall, 1955, Bd. 9, S. 81—88.
78. Pelzel, E.—Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, S. 813—17.
79. Rammler, E.—Bergakademie, 1955, Bd. 6, S. 283—89.
80. Ranganathan, S., Nijhawan, B. R.—J. Sci. Ind. Res. (India) 14 A, 1955, № 7, p. 333—34.
81. Reid, W. P.—Industr. and Engng Chem., 1955, v. 47, p. 1541—44.
82. Röttig, E.—Z. Phys. Chem., 1955—1956, Bd. 205, S. 366—68.
83. Rutkowski, W.—Prace Inst. Min-wa Hutn., 1955, t. 7, s. 141—47.
84. Sibert, M. E., McKenna, Q. H., Steinberg, M. A., Wainer, E.—J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 252—62.
85. Сидяев, А. Ф., Просвирин, В. И.—Вестн. машиностроения, 1955, № 6, с. 61—64.
86. Steinberg, M. A., Carlton, S. S., Sibert, M. E., Wainer, E.—J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 332—40.
87. Stolarz, S.—Hutnik, 1955, t. 22, s. 39—40.
88. Stewart, E., Conrad, G. P., Libsch, J. F.—J. Metals, 1955, v. 7, p. 152—57.
89. Titanium powder.—Metal Ind., 1955, v. 86, p. 272.
90. Weil, L.—C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 1955, v. 241, p. 470—72.
91. Work, L. T.—Industr. and Engng Chem., 1955, v. 47, p. 585—89.
92. Zeerleder, A.—Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, S. 809—12.
93. Zeerleder, A., Irmann, R., Liechti, F.—Tecnica, 1955, v. 4, p. 949—50.

1956

94. Arthur, G.—J. Inst. Metals, 1955—1956, v. 84, p. 327—32.
95. Batel, W.—Chem.-Ing. Techn. 28 (1956), 2, S. 81.
96. Bosch, v. d. M.—Métaux (Corros.-Inds), 1956, v. 31, p. 53—59.
97. Brännland, R., Leffler, J.-A., Fäldt, I.—Svensk Kem. Tidskr., 1956, Bd. 68, S. 380—86.
98. Braiman, M., Kanas, A., Pajak, I.—Rudy i metale nieżelazne (Katowice), 1956, t. I, S. 47—52.
99. Braiman, M., Kanas, A., Pajak-Szymeczko, I.—Hutnik (Polska), 1956, t. 23, S. 418—26.
100. Brunke.—Fördern und Heben, 1956, Bd. 6, S. 305—07.
101. Casey, E. T.—Metal Ind., 1956, v. 88, p. 23—27.
102. Closed circuit grinding.—Edgar Allen News, 1956, v. 35, № 404—405, p. 29—30, 52.
103. Edström, J. O.—Jernkont. Annal., 1956, v. 140, p. 116—29.
104. Hausner, H., Zambrow, J. L.—Nucl. Sci. Engng, 1956, v. 1, p. 92—101.
105. Hedvall, J. A.—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, Bd. 283, S. 165—71.
106. Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsgebiete von Aluminiumpulver.—Aluminium, 1956, Bd. 32, S. 486—90.
107. High-speed precision mixing machine.—Brit. Engng, 1956, v. 39, p. 15—16.
108. Lux, B.—Plamseber. Pulvermetallurgie, 1956, Bd. 4, S. 7—9.
109. Morden, J. F.—Metal Ind., 1956, v. 89, № 7, p. 123—26; № 8, p. 146—47; № 16, p. 329.

110. Nurnberg, H. L., Domagala, R. F., Levinson, D. W.—*Rev. Scient. Instrum.*, 1956, v. 27, p. 728—29.
 111. Onitsch-Modl, E. M., Mitsche, R.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1956, v. 7, p. 134—137.
 112. Petrdlik, M. P.—*Techn. Práca*, 1956, r. 8, S. 488—89.
 113. Phelps, L. A.—*Metallurgia (Manch.)*, 1956, v. 54, p. 197—200.
 114. Riley, R. V.—*Chem. Engng and Mining Rev.*, 1956, v. 37, p. 187—91.
 115. Robins, D. A.—*Light Metals*, 1956, v. 19, p. 60—63.
 116. Rumpf, H.—*Z. VDI*, 1956, Bd. 98, S. 1662—67.
 117. Schaufelberger, P. A.—*Mining Engng*, 1956, v. 8, p. 539—48.
 118. Wild, J.—*Techn. Zprávy VOPM*, 1956, № 5—6, s. 3—39.

1957

119. Blum, G.—*Maschinenbau*, 1957, Bd. 6, № 1, S. 4—7; № 2, S. 44—47.
 120. Feldhaus, F. M.—*Planseeber., Pulvermetallurgie*, 1957, Bd. 5, S. 54—55.
 121. Hüttig, G. F.—*Z. Metallkunde*, 1957, Bd. 48, S. 352—56.
 122. Mackiw, V. N., Lin, W. C., Kunda, W.—*J. Metals*, 1957, v. 9, p. 786—93.
 123. Schaeffer, H.—*Z. VDI*, 1957, Bd. 99, S. 1069.
 124. Starkweather, F. M., Palumbo, D. T.—*J. Elektrochem. Soc.*, 1957, v. 104, p. 287—91.

К гл. III

1954

125. *Prod. Engng*, 1954, v. 25, p. 142—45.
 126. Belden, B. B.—*Mech. Engng*, 1954, v. 76, p. 891—96.
 127. Вонанно, J. L.—*Iron Age*, 1954, v. 174, p. 76—79.
 128. Фялков, А. С., Уманский, Я. С.—*Докл. АН СССР*, 1954, № 6, с. 1213—16.
 129. Fransson, H.—*Z. Metallkunde*, 1954, Bd. 45, S. 328—31.
 130. Jones, W. D.—*Amer. Machinist*, 1954, v. 98, p. 142—44; —*Machinist*, v. 21, p. 1465—67.
 131. Jones, W. D.—*Metal Treatm. and Drop Forging*, 1954, v. 21, p. 1554.
 132. Maxwell, W. A., Gurnick, R. S., Francisco, A. C.—*Nucl. Sci. Abstrs.*, 1954, v. 8, p. 4266.
 133. Neue automatische Metallpulverpresse.—*Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1954, Bd. 2, S. 57—58.
 134. Murray, P., Rodgers, E. P., Williams, A. E.—*Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1954, v. 53, p. 474—503.
 135. Pinto, N. P.—*J. Metals (Trans.)*, 1954, v. 6, p. 629—33.
 136. Sanderson, I.—*Toolmaker*, 1954, v. 8, p. 55—58.
 137. Shaw, J. D.—*Steel*, 1954, v. 135, p. 76—77.
 138. Sheinhartz, I., McCullough, H. M., Zambrow, J. L.—*J. Metals*, 1954, v. 6, p. 515—18.
 139. Злотников, С. Л., Бродский, Л. Г.—*Вестн. машиностроения*, 1954, № 7, с. 18—22.
 140. Souza Santos, Th. D., Pacheco, S. F.—*Bol. Assoc. Brasil Metais*, 1954, v. 10, p. 231—40.
 141. Storchheim, S., Nylin, J., Sprissler, B.—*U. S. Atomic Energy Comm. Publ. SEP—161*, Juli 1954, 55 p.
 142. Цнаткова, Т. Н., Лихтман, В. И.—*Докл. АН СССР*, 1954, т. 96, с. 577—80.

1955

143. Bell, W. C., Dillender, R. D., Lominac, H. R., Manning, E. G.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1955, v. 38, p. 396—404.
 144. Cole, H. G. *Roy. Aircraft. Establ. Rep. No. Met. 85*, Febr. 1955: 23 p.

145. Continuous compacting of metal powder.—*Engineer*, 1955, v. 199, p. 215.
146. Evans, P. E., Smith, M. A.—*Sheet Metal Ind.*, 1955, v. 32, p. 589—92.
147. Hot pressing improves powder metal.—*Metalworking*, 1955, v. 11, p. 8—9.
148. Humprey, R., Vilella, M., Tomarkin, L. W.—*J. Metals*, 1955, v. 7, p. 1159—61.
149. Morse, E. C.—*Mod. Industr. «Press»*, 1955, v. 17, p. 22, 26, 28, 32, 34.
150. Neuweilér, N.—G.—*Schweiz. Techn. Z.*, 1955, Bd. 52, S. 39—43, 55—59, 70—73.
151. Peizel, E.—*Z. Metallkunde*, 1955, Bd 46, S. 813—17.
152. Самсонов, Г. В., Нешпор, В. С.—*Докл. АН СССР*, 1955, № 3, с. 405—08.
153. Sanderson, L.—*Tooling*, 1955, v. 9, p. 47—50.
154. Storchheim, S., Nylin, J., Sprissler, B.—*Sylvania Technologist*, 1955, v. 8, p. 42—44.
155. Taylor, K. M.—*Industr. and Engng Chem.*, 1955, v. 47, p. 2506—09.
156. Work, L. T., Shaw, J. D., Кнопп, W. V.—*Metal Progr.*, 1955, v. 68, p. 115—16.

1956

157. Аксенов, Г. И., Николаев, А. Н.—*Тр. Горьковск. политехн. ин-та*, 1956, № 5, с. 22—26.
- 158—159. Bell, G. R.—*J. Chem. Met. Min. Soc. South Africa*, 1956, v. 56, p. 259—76.
160. Hausner, H. H., Ferris, D. P.—*Mater. and Methods*, 1956, v. 43, p. 132—34.
161. Kuczynski, G. C., Zaplatynskij, I.—*J. Metals (Trans.)*, 1956, v. 8, p. 215.
162. Morden, J. F.—*Metal Ind.*, 1956, v. 89, № 20, p. 409—11; № 21, p. 435—36.
163. Roll compacting of powdered metals.—*Engineer*, 1956, v. 202, p. 104—05.
164. Sheath working of metal powders.—*Metallurgia*, 1956, v. 53, p. 31—33.
165. Storchheim, S.—*Metal Progr.*, 1956, v. 70, p. 120—26. 6 Abb.
166. Torkar, K.—*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1956, Bd 27, S. 285—88.

1957

167. Bockstiegel, G.—*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1957, Bd. 28, S. 167—77.
168. Hausner, H. H.—*J. Metals*, 1957, v. 9, p. 331—35.
169. Morden, J. F.—*Metal Ind.*, 1957, v. 90, p. 23—25.
170. Rolling of copper powder.—*Chem. and Process Engng*, 1957, III, p. 126.
171. Vertical rolling mill for powder metals.—*Nucleonics*, 1957, v. 15, p. 108.

К г л. IV

1954

172. Allison, E. B., Murray, P.—*Acta Metallurgica*, 1954, v. 2, p. 487—512.
173. Benesovsky, F. In: *Proc. Internat. Sympos. React. Solids pt 2, Gothenburg*, 1954, p. 963—78.
174. Bockstiegel, G., Masing, G., Zapf, G.—*Appl. Sci. Res. A*, 1954, v. 4, p. 284—94.

175. Будников, П., Тресвятский, С. Г.— Докл. АН СССР, 1954, т. 95, с. 1041—42.
176. Chiaverini, V., Barros, C. R.—Bol. Assoc. Brasil. Metais, 1954, v. 10, p. 11—22.
177. Gizeron, G.—Métaux (Corros. Inds), 1954, v. 29, p. 167—80.
178. Eudier, M.—Bull. Soc. Franç. Minéral et Cristallogr., 1954, v. 77, p. 1126—42.
179. Гегузин, Я. Е., Сухаревский, Б. Я.—Ж. техн. физ., 1954, № 9, с. 1613—21.
180. Hancock, P. F.—Metal Ind., 1954, v. 85, p. 225—28.
181. Hausner, H. H. In: Proc. Internat. Sympos. React. Solids, pt II, Gothenburg 1954, p. 1051—60.
182. Heavy alloy production.—Metallurgia, v. 49, p. 276—78.
183. Heuberger, J. In: Proc. Internat. Sympos. React. Solids, pt II, Gothenburg 1954, p. 1061—64.
184. Hijakata, K.—Nippon Kinzoku Gakkai—Si, 1954, v. 18, p. 244—47.
185. Kieffer, R., Benesovsky, F., Machenschalk, R.—Z. Metallkunde, 1954, Bd. 45, S. 493—98.
186. Köster, W. In: Proc. Internat. Sympos. React. Solids, pt II, Gothenburg, 1954, p. 1069—77.
187. Marshall, P. A., Enright, D. R. u. Weyl, W. A.: In: Proc. Internat. Sympos. React. Solids, pt 2, Gothenburg 1954, p. 272—84.
188. Ogawa, K., Matsumura, G., Okubo, D.—Monatsch. Chem., 1954, Bd. 85, S. 1286.
189. Onitsch-Modl, E.-M. In: Proc. Internat. Sympos. React. Solids, pt II, Gothenburg 1954, p. 1079—92.
190. Paulson, C. G.—Metal Progr., 1954, v. 66, p. 122—23, 176.
191. Sintering without pressing.—Metal Ind., 1954, v. 85, p. 486.
192. Webber, H. M.—Iron Age, 1954, v. 174, p. 83—87.

1955

193. Arthur, G.—J. Inst. Metals, 1954—1955, v. 83, p. 329—36.
194. Bia, A.—Metallurgia Ital., 1955, v. 47, p. 13—14.
195. Blainey, A., Johnston, T. L., Jones, J. W.—Rev. Métallurgie, 1955, v. 52, p. 735—49.
196. Cizeron, G., Lacombe, P.—C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 1955, v. 240, p. 427—29; v. 241, p. 409.
197. Cizeron, G., Lacombe, P.—Rev. Métallurgie, 1955, v. 52, p. 771—84.
198. Corsini, N.—Atti Notizie, 1955, v. 10, p. 49—52.
199. Cottier, P. G., Kohn, J. A., Potter, R. A.—US. Bur. Mines Rep. Invest. 5100, 1955, 19 p.
200. Dorigo, O.—Metallurgia Ital., 1955, v. 47, p. 23—25.
201. Eisenkolb, F.—Wiss. Z. T. H. Dresden, 1954—1955, Bd. 4, S. 847—50.
202. Erdmann-Jesnitzer, F., Rack, P.—Metallurgie, 1955, v. 5, p. 184—96.
203. Gerlach, J., Knacke, O.—Z. Metallkunde, 1955, Bd. 45, S. 123—27.
204. Гончарова, В. Н.—Обраб. металлов и металловед., 1955, № 3, с. 51—53.
205. Greenwood, H. W.—Engineer, 1955, v. 199, p. 740—41.
206. Hedvall, J. A.—Ceram. Age, 1955, v. 65, p. 13—17.
207. Iwase, K., Ogawa, K.—Nippon Kinzoku Gakkai—Si, 1955, v. 19, p. 148—52.
208. Kingery, W. D., Berg, M.—J. Appl. Phys., 1955, v. 26, p. 1205—12.

209. Krishnan, A. A., Halder, B.—J. Scient. and Industr. Res. B, 1955, v. 14, p. 643—51.
210. Lomas, J.—Mach. Lloyd A. 1955, v. 25, p. 55—58.
211. Onitsch-Modl, E.-M.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1955, Bd. 3, S. 42—56.
212. Paulson, C. G.—Industr. Heat., 1955, v. 22, p. 276—80.
213. Pelzel, E.—Metall, 1955, Bd. 9, S. 565—69.
214. Pelzel, E.—Z. Metallkunde, 1955, Bd. 56, S. 813—17.
215. Pipitz, E., Kieffer, R.—Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, S. 187—94.
216. Schwarzkopf, P.—Bull. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 34, p. 45—47.
217. Seigle, L. L., Pranatis, A. L.—Metal Progr., 1955, v. 68, p. 86—90.
218. Thümmler, F.—Wiss. Z. T. H. Dresden, 1954—1955, Bd. 4, S. 1045—51.
219. Thümmler, F.—Bergakademie, 1955, Bd. 7, S. 506—10.
220. Torkar, K., Mariacher, H.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1955, Bd. 3, S. 78—86.
221. Vacek, J.—Hutnické Listy, 1955, r. 10, s. 469—79.
222. Venturello, G., Donadio, L.—Metallurgia Ital., 1955, v. 47, p. 3—10.
223. Walker, R. F.—J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 38, p. 187—97.
224. Watanabe, T.—Nippon Kinzoku Gakkai—Si, 1955, v. 19, p. 371—77.
225. Wilder, D. R., Fitzsimmons, E. S.—J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 38, p. 66—71.
226. Знаткова, Т. Н., Лихтман, В. И.—Докл. АН СССР, 1955, № 3, с. 445—47.
227. Аксенов, Г. И., Сорокин, В. К., Кучерук, Г. Е.—Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1956, № 5, с. 31—40.
228. Bookstiegel, G.—J. Metals, 1956, v. 8, p. 580—85.
229. Bryjak, E., Missol, W., Bojarski, Z.—Hutnik (Polska), 1956, t. 23, S. 107—25.
230. Sao, G. C.—Metallurgia, Ital., 1956, v. 48, p. 225—33.
231. Sech, B.—Hutnické Listy, 1956, r. II, S. 419—23.
232. Cizeron, G., Lacombe, P.—Rev. Métallurgie, 1956, v. 53, p. 819—30.
233. Cizeron, G. u. Slobodanka-Mittich, J.—C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 1956, v. 242, p. 1177.
234. Cremer, E., Hittmair, P.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 82—87.
235. Eudier, M.—Métaux (Corros.—Inds.), 1956, v. 31, p. 70—79.
236. Федорченко, И. М.—Ж. техн. физ., 1956, № 9, с. 2067—75.
237. Герзин, Я. Е.—Физ. металлов и металловедение, 1956, № 3, с. 406—17.
238. Greenfield, I. G., Smith, R. L., Rutherford, J. L.—J. Franklin Inst., 1956, v. 261, p. 373—76.
239. Hausner, H. H., Ferris, D. P.—Mater and Methods, 1956, v. 43, p. 132—34.
240. Hennig, W., Winkler, O.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 102—07.
241. Hüttig, G. F., Glawitsch, G.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 108—12.
242. Kuczinsky, G. C.—Acta Metallurgica, 1956, v. 4, p. 58—61.
243. Lewin, G.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 122—23.
244. Mamula M., Vacek, J.—Hutnické Listy, 1956, r. 11, s. 654—61.
245. Mazza, E. N.—Precis. Metal Mold., 1956, v. 14, p. 44—45.
246. Meyer-Hartwig, E.—Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1956, Bd. 33, S. 85—91.

247. Norton, J. T.—*J. Metals*, 1956, v. 8, p. 49—53.
 248. Nowotny, H., Reichel, H.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1956, v. 7, p. 130—33.
 249. Otto, G.—*Metal, Progr.*, 1956, v. 70, p. 194.
 250. Пинес, Б. Я., Сухинин, Н. И. — *Ж. техн. физ.*, 1956, № 9, с. 2086—99, 2100—07.
 251. Пинес, Б. Я., Сиренко, А. Ф. — *Ж. техн. физ.*, 1956, № 10, с. 2378—86.
 252. Thompson, R. B., Wendt, A. B.—*Steel*, 1956, v. 138, p. 110—111.
 253. Torkar, K., Mariacher, H.—*Z. Metallkunde*, 1956, Bd. 47, S. 260—61.

1957

254. Bockstiegel, G.—*Arch. Eisenhüttenwesen*, 1957, Bd. 28, S. 167—77.
 255. Copeland, J. M.—*J. Metals*, 1957, v. 9, p. 336—39.
 256. Eisenkolb, F., Kalning, I.—*Wiss. Z. T. H. Dresden*, 1956—1957, Bd. 6, S. 125—34.
 257. Morden, J. F.—*Metal Ind.*, 1957, v. 90, p. 265—68.
 258. Morden, J. F.—*Metal Ind.*, 1957, v. 90, p. 103—05, 108, 265.
 259. O'Driscoll, W. G., Miller, G. L.—*J. Inst. Metals*, 1957, v. 85, p. 379—84.
 260. Palme, R.—*Metall*, 1957, Bd. 11, S. 8—9.
 261. Semlak, K. A., Spencer, C. W., Rhines, F. N.—*J. Metals (Trans.)*, 1957, v. 9, p. 63—64.
 262. Stern, G.—*J. Metals*, 1957, v. 9, p. 334—35.

К гл. VIII.

1954

263. *Machinery*, 1954, v. 85, p. 328—30.
 264. Barton, H. K.—*Machinery*, 1954, v. 84, p. 918—23.
 265. Benesovsky, F., Moser, F.—*Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1954, Bd. 2, S. 20—23.
 266. Clason, C. B.—*Weld. Engr.*, 1954, v. 39, p. 56—59.
 267. Domanovski, R.—*Gießereipraxis*, 1954, Bd. 72, S. 377—81.
 268. Eisenkolb, F., *Forsch. und Fortschritte*, 1954, Bd. 28, S. 164—71.
 269. Estermann, K. H.—*Werkstatt und Betrieb*, 1954, Bd. 87, S. 727—28.
 270. Gordon, E. W., Knopp, W. V., Shaw, J. D.—*Mater. and Methods*, 1954, v. 40, p. 107—09.
 271. Greenwood, H. W.—*Engineer*, 1954, v. 197, p. 676—77.
 272. Hinkel, G.—*Weld. J.*, 1954, v. 33, p. 847—54.
 273. Iulithén, S. I.—*Metallurgia Ital.*, 1955, v. 47, p. 53—66.
 274. *Precis Metal Mold.*, 1954, v. 12, p. 41—42.
 275. Jones, R. N.—*Machinist*, 1954, v. 98, p. 1465—67.
 276. Kalischer, P. R.—*Precis Metal Mold.*, 1954, v. 12, p. 38—39, 77—78.
 277. Labelle, J. E., Haber, P.—*Precis Metal Mold.*, 1954, v. 12, p. 38—40, 182—83.
 278. Langhammer, A. J., Glick, P. H.—*Amer. Machinist*, 1954, v. 98, p. 101—04.
 279. Langhammer, A. J.—*Precis Metal Mold*, 1954, v. 12, p. 49—52, 129—31.
 280. Lorenz, W.—*Angew. Chemie*, 1954, Bd. 66, S. 591—93.
 281. *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1954, Bd. 2, S. 71—72.
 282. Mazza, E. N.—*Precis Metal Mold*, 1954, v. 12, p. 42—45.
 283. Pall, D. B.—*Aeronaut. Engng Rev.*, 1954, v. 13, p. 36—41.

284. Metal Progr., 1954, v. 65, p. 200—04.
 285. Seelig, R. P.—Precis Metal Mold., 1954, v. 12, p. 103—06.
 286. Steinitz, R., Scanlan, J. P., Zaleski, F. I.—Mater. and Methods, 1954, v. 40, p. 101—03.
 287. Stringham, L. K.—Steel Process., 1954, v. 40, p. 224—25.
 288. Talmage, R.—Mech. Engng, 1954, v. 86, p. 817—20.
 289. Success brings a shift to powder.—Steel, 1954, v. 135, p. 112.
 290. Young, J. E.—Precis Metal Mold., 1954, v. 12, p. 48—51, 89—92.

1955

291. Adler, A.—Mater. and Methods, 1955, v. 41, p. 118—20.
 292. Běláček, J. In: Technické zprávy VÚPM 1955, H. 4/5, s. 28—32.
 293. Benesovsky, F., Hotop, W., Frehn, F.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1955, Bd. 3, S. 57—70.
 294. Cauville, R.—Rev. Gén. Méc., 1955, v. 39, p. 240—42.
 295. Chase, H.—Weld, J., 1955, v. 34, p. 1144—45.
 296. The clock and powder metallurgy.—Powder Metallurgy Progr., 1955, v. 1, p. 1—2.
 297. Elliot, J. E.—Metallurgia, 1955, v. 52, p. 226—34.
 298. Frehn, F., Hotop, W., Stempel, G.—Werkstoffe und Korrosion, 1955, Bd. 6, S. 385—89.
 299. Frehn, F., Hotop, W., Stempel, G.—Schweißen und Schneiden, 1955, Bd. 7, S. 198—200.
 300. Foulon, A.—Maschinenmarkt, 1955, Bd. 61, S. 4.
 301. Gordon, E., Shaw, J. D., Knopp, W. V.—Precis Metal Mold., 1955, v. 13, p. 34, 38, 81.
 302. Gummesson, P. U., u. Forss, L.—Precis Metal Mold., 1955, v. 13, № 10, p. 55—57, 92; № 11, p. 45, 83.
 303. High-strength alloy steel powder metal parts.—Prod. Engng, 1955, v. 26, p. 133—38.
 304. Hinkel, J.—Weld, J., 1955, v. 34, p. 440—45.
 305. McElwain, K.—Precis. Metal Mold., 1955, v. 13, p. 63—64, 106.
 306. Metal Treatm. and Drop Forging, 1955, v. 22, p. 3—8.
 307. Mesnard, H. E.—Precis. Metal Mold., 1955, v. 13, p. 36—37, 74.
 308. Metal sinterings.—Metal Ind., 1955, v. 87, p. 531—33.
 309. Metcalfe, A. G., Sump, C. H., Troy, W. D.—Metal Progr., 1955, v. 67, p. 81—84.
 310. Michaelson, H. B.—Mater. and Methods, 1955, v. 41, p. 92—91.
 311. Palme, R., Schlibe, W.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1955, Bd. 3, S. 87—95.
 312. Pelzel, E.—Metall, Bd. 9, S. 565—69.
 313. Rooste, E. E.—Australias, Engr, 1955, XI, p. 53—55.
 314. Spangler, F. L.—Mater. and Methods, 1955, v. 42, p. 102—04.
 315. Steel powder gear souping cuts cost 40 per cent. Powder Metallurgy Progr., 1955, v. 1, p. 1.
 316. Young, J. W.—Metal Progr., 1955, v. 68, p. 110—13.
 317. Steel, 1955, v. 136, p. 84—85.
 318. Zapf, G.—Precis Metal. Mold., 1955, v. 13, p. 52—54, 70—72.
 319. Zapf, G.—Z. VDI, 1955, Bd. 97, S. 89—96.

1956

320. Biot, M. A.—J. Appl. Mech., 1956, v. 23, p. 91—96.
 321. Breidenfeld, J.—Metall, 1956, Bd. 10, S. 104—06.
 322. Cizeron, G., Lacombe, P.—C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 1956, v. 243, p. 951—53.

323. Cizeron, G., Slobodanka-Mittich, J.—C. R. hebdomadaire, Séance Acad. Sci., 242, 1956, p. 1177.
324. Sintered components.—Automob. Engr., 1956, v. 46, VII, p. 268—75.
325. Eudier, M.—Métaux Corros.—Inds, 1956, v. 31, p. 70—79.
326. Everhart, J. L.—Mater. and Methods, 1956, v. 43, p. 112—16.
327. Филимонов, В. Г.—Вестн. машиностроения, 1956, № 1, с. 57—58.
328. Mater. and Methods, 1956, v. 43, p. 143—45.
329. Fischer, P., Steinegger, A.—Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, Bd. 22, S. 290—93.
330. Frehn, F., Hotoř, W., Stempel, G.—Dechema-Monograph., 1956, Bd. 28, S. 137—54.
331. Precis Metal Mold., 1956, v. 14, p. 38.
332. Kane, F. D.—Appl. Hydraulics, 1956, v. 9, p. 76—77.
333. Porous metal filters.—Chem. Process., 1956, v. 2, p. 22.
334. Pelzel, R.—Metall., Bd. 9, S. 783—90.
335. Powder metallurgy cuts guide wheel cost.—Mater. and Methods, 1956, v. 43, p. 136.
336. Process control for powdered metals.—Steel, 1956, v. 138, V, p. 118—21.
337. Reiser, G. C.—Precis Metal Mold., 1956, v. 14, p. 35, 48.
338. Safranek, W. N., Wirth, M. W.—Mater. and Methods, 1956, v. 44, p. 104—09.
339. Zapf, G.—Ind.-Anz., 1956, Bd. 78, S. 348—52.
340. Zapf, G.—Maschinenmarkt, 1956, Bd. 62, S. 27—35.

1957

341. Bělák, J.—Strojirenstvi, 1957, r. 7, S. 49—51.
342. Blum, G.—Maschinenbau, 1957, Bd. 6, № 1, S. 4—7; № 2, S. 44—47.
343. Copeland, J. M.—J. Metals, 1957, v. 9, p. 336—39.
344. Doelker, W. J.—Mater. and Methods, 1957, v. 45, p. 122—26.
345. Hausner, H. H.—J. Metals, 1957, v. 9, p. 331—33.
346. Shaw, J. D., Knopp, W. V.—Prod. Engng, 1957, v. 28, p. 203—05.
347. Stern, G.—J. Metals, 1957, v. 9, p. 334—35.

К гл. IX.

1954

348. Machinery, 1954, v. 85, p. 328—30.
349. Batchelor, C. S., Carey, E. C.—SAE J., 1954, VIII, p. 60—64.
350. Beaver, W. W., Wikle, K. G.—J. Metals (Trans.), 1954, v. 6, p. 539—73.
351. Borden, R. C.—Ind. Gas., 1954, v. 32, p. 3—5.
352. Bradley, D. C.—Precis. Metal Mold., 1954, v. 12, p. 44—47, 81—82.
353. Domanowski, R.—Gießereipraxis, 1954, Bd 72, S. 377—81.
354. Doyle, W. M.—Sheet Metal Ind., 1954, v. 32, p. 889—98.
355. Greenwood, H. W.—Mach. Lloyd A., 1954, v. 26, p. 67.
356. Hérensuel, J., Boghen, J.—Rev. Métallurgie, 1954, v. 51, p. 265—77.
357. Hofmann, W., Scheel, W.—Z. Metallkunde, 1954, Bd. 45, S. 512—13.
358. Jones, R. N.—Machinist, 1954, v. 98, p. 1465—67.
359. Langhammer, A. J.—Precis. Metal Mold., 1954, v. 12, p. 49—52, 129—31.
360. Pall, D. B.—Aeronaut. Engng Rev., 1954, v. 13, p. 36—41.
361. Souza Santos, T. D., de Bol. Assoc. Brasil. Metais, 1954, v. 10 p. 211—20, 231.
362. Zeerleder, A. V.—Metallurgia Ital., 1954, v. 46, p. 7—8.

1955

363. Bogen, J., Hérenghuel, J.—Rev. Aluminium, 1955, v. 32, p. 117—24.
364. Bückle, H.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1955, Bd. 3, S. 2—16.
365. Buswell, R. W.—Metal Treatm. and Drop Forging, 1955, v. 22, p. 325—38.
366. Cegielski, W.—Prace Inst. Min-wa Hutn., 1955, t. 7, S. 17—23.
367. Fetz, E.—Z. Metallkunde, 1955, Bd. 46, S. 415—29.
368. Fetz, E.—Metall, 1955, Bd. 9, S. 960—66.
369. Foulon, A.—Maschinenmarkt, 1955, Bd. 61, S. 4.
370. Frehn, F., Hotop, W., Stempel, G.—Werkstatt und Korrosion, 1955, Bd 6, S. 385—89.
371. Frehn, F., Hotop, W., Stempel, G.—Schweißen und Schneiden, 1955, Bd 7, S. 198—200.
372. Metallic friction materials.—Precis. Metal Mold., 1955, v. 13, p. 31—32, 53, 54.
373. Graphite-bronze powder bushings.—Powder Metallurgy Progr., 1955, v. 1, p. 2.
374. Hérenghuel, J., Lelong, P., Le Nouaille, M.—Rev. Métallurgie, 1955, v. 52, p. 359—74.
375. Hodge, S. I.—Iron Age, 1955, v. 176, p. 87—89.
376. Huntriss, H. B.—Mach. Design, 1955, v. 27, p. 187—92.
377. Irmann, R.—Iron Age, 1955, v. 175, p. 104—06.
378. Irmann, R.—Metal Treatm. and Drop Forging, 1955, v. 22, p. 245—50.
379. Jones, M. D.—Méc. Ind., 1955, v. 11, p. 7—13.
380. Matsukawa, T.—Technol. Repts Osaka-Univ., 1955, v. 5, p. 133, 425—31.
381. Metal Ind., 1955, v. 87, p. 531—33.
382. Michaelson, H. B.—Mater. and Methods, 1955, v. 41, p. 92—97.
383. Mitchell, D. C., Burke, A. E.—Engrs' Digest, 1955, v. 16, p. 53—58.
384. Mohler, J. B.—Met. Ind., 1955, v. 86, p. 375—78.
385. Nickel alloys made by powder metallurgy techniques.—Metallurgia, 1955, v. 51, p. 215—17.
386. Pensa, P.—Metallurgia Ital., 1955, v. 47, p. 17—21.
387. Typical properties of powder compacts.—Precis. Metal Mold., 1955, v. 13, p. 73, 75, 77, 79, 81, 83.
388. Raymond, E. V., Foley, R. T., Ohu, W. L.—Plating, 1955, v. 42, p. 150—51.
389. Silberstein, H.—Ind. Anz., 1955, Bd 77, S. 413—20.
390. Torkar, K., Götz, H.—Z. Metallkunde, 1955, Bd 46, S. 371—77.
391. Werley, G. L.—Steel, 1955, v. 136, p. 128—29.
392. Werley, G. L.—Mech. Engng. 1955, v. 77, p. 762—65.
393. Zeerleder, A. V.—Z. Metallkunde, 1955, Bd 46, S. 809—12.
394. Zeerleder, A., Irmann, R., Liechti, F.—Technica, 1955, Bd 4, S. 949—50.

1956

395. Bishop, E., Collins, G. M.—Chem. Engng. Practicé, 1956, v. 2, p. 464—82.
396. Brass powder parts.—Precis Metal Mold., 1956, v. 14, p. 45—46.
397. Breidenfeld, J.—Metall, 1956, Bd 10, S. 104—06.
398. Buswell, R. W., Jenkins, K. a, Perry, E. R.—Metal Progr., 1956, v. 69, p. 52—56.
399. Davis, M., Densen, C. E., Rendall, J. H.—J. Inst. Metals, 1955—1956, v. 84, p. 160—64.

400. Eudier, M.—*Métaux (Corros.-Inds)*, 1956, v. 31, p. 70—79.
 401. Everhart, J. L.—*Mater. and Methods*, 1956, v. 43, p. 112—16;
 v. 44, p. 117.
 402. Filter material offers new design flexibility.—*Mater. and Methods*,
 1956, v. 43, p. 143—45.
 403. Герузин, Я. Е.—*Физ. металлов и металловедение*, 1956, № 3,
 с. 406—17.
 404. Gilbert, E., Wiemer, H., Hanebuth, R.—*Schmiertechnik*,
 1956, Bd 3, S. 74—77.
 405. Jager, W. G., de.—*Metalen*, 1956, Bd II, S. 386—90.
 406. Lyle, J. P.—*Mater. and Methods*, 1956, v. 43, p. 106—11.
 407. Meyer, R. L.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1956, v. 7, p. 124—29.
 408. Mohler, J. B.—*Metal Ind.*, 1956, v. 88, p. 3—6.
 409. Onitsch-Modl, E.-M.—*Berg- und Hüttenmänn. Monatsh.*, 1956,
 Bd 101, S. 363—69.
 410. Perry, E. R.—*Metallurgia*, 1956, v. 53, p. 231—33.
 411. Perry, St. P.—*Precis Metal Mold.*, 1956, v. 14, p. 63—64.
 412. Sgambetterra, E. S.—*Metallurgia Ital.*, 1955, v. 47, p. 27—32.
 413. Siemens, W., Borchers, E.—*Chem.-Ingr-Techn.*, 1956, Bd 28,
 S. 783—86.
 414. Stolarz, St.—*Prace Inst. Min-wa Hutn.*, 1956, t. 8, S. 89—93.
 415. Усов, В. В., Муравьева, И. М.—*Физ. металлов и металлове-
 дение*, 1956, № 3, с. 552.
 416. Torkar, K., Mariacher, H.—*Z. Metallkunde*, 1956, Bd 47,
 S. 260—61.
 417. Voce, E.—*Metallurgia*, 1956, v. 53, № 317, p. 103—07; № 318,
 p. 143—52; 1957, v. 55, p. 109.
 418. Wassermann, G., Weber, R.—*Z. Metallkunde*, 1956, Bd 47,
 p. 75—78.

1957

419. Sintered aluminium powder.—*Metal Ind.*, 1957, v. 90, p. 396—99.
 420. Brass powder clock face markers.—*Powder Metallurgy Progr.*, 1957,
 v. 2, p. 1.
 421. Grant, N. J., Preston, O.—*J. Metals (Trans.)*, 1957, v. 9,
 p. 349—57.
 422. Haertlein, J.—*J. Metals*, 1957, v. 9, p. 326—30.
 423. Irrmann, R.—*Aluminium*, 1957, Bd 33, S. 250—59.
 424. Lenel, F. V.—*J. Metals (Trans.)*, 1957, v. 9, p. 117, 124—30.
 425. Williams, J.—*Metallurgy and Fuels*, 1956, v. I, p. 300—04.

К г. л. XII

1954

426. Heavy alloy production.—*Metallurgia*, 1954, v. 49, p. 276—78.
 427. Keil, A., Meyer, C.-L.—*Z. Metallkunde*, 1954, Bd 45 S. 194—96.
 428. Levi, R.—*Mater. and Methods*, 1954, v. 39, p. 306.
 429. Miller, G. L.—*Metal Ind.*, 1954, v. 84, p. 103—05.
 430. The electrolytic preparation of molybdenum.—*Mining J.*, 1954,
 v. 242, p. 472—73.
 431. Steinberg, M. A., Sibert, M. E., Wainer, E.—*J. Electro-
 chem. Soc.*, 1954, v. 101, p. 63—78.
 432. Rutkowski, W.—*Prace Inst. Min-wa Hutn.*, 1954, t. 6, S. 176—83.
 433. Wackerle, D.—*Mach. Design*, 1954, v. 26, p. 143—47.
 434. Benesovsky, F., Sedlatschek, K., Wirth, W.—*Berg- und
 Hüttenmänn. Monatsh.*, 1955, Bd 100, S. 219—24.
 435. Dodds, H. W.—*Metal Ind.*, 1955, v. 86, p. 489—90.
 436. Glock, F. E., Abraham, A. D.—*J. Electrochem. Soc.*, 1955,
 v. 102, p. 311—15.

437. Hirsch, H. H.—Metal Progr., 1955, v. 68, p. 81—85, 160, 162.
 438. Levi, R.—Precis Metal Mold., 1955, v. 13, p. 58—60.
 439. Miller, G. L.—Iron and Steel, 1955, v. 28, p. 19—25.
 440. Pipitz, E., Kieffer, R.—Z. Metallkunde, 1955, Bd 46, S. 187—94.
 441. Pipitz, E., Kieffer, R.—Powder Metallurgy Bull., 1955, v. 7, p. 53—59.
 442. Raynes, B. C., Thelmann, E. L., Steinberg, M. A., Wainer, E.—J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 137—44.
 443. Sadler, K. B.—Mod. Metals, 1955, v. II, p. 52—53.
 444. Sibert, M. E., Mc Kenna, Q. H., Steinberg, M. A., Wainer, E.—J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 252—62.
 445. Steinberg, M. A., Carlton, S. S., Sibert, M. E., Wainer, E.—J. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, p. 332—40.
 446. Stolarz, S.—Hutnik (Polska), 1955, t. 22, S. 39—40.
 447. Wigram, P. W.—Engineering, 1955, v. 180, p. 172—73.

1956

448. Benesovsky, F.—Techn. Mitt. (Essen), 1956, v. 49, p. 315—22.
 449. Bunshah, R. F., Margolin, H., Cadoff, I. B.—Precis. Metal Mold., 1956, v. 14, № 5, p. 38—40, 67; № 6, p. 42—43, 137—38; № 7, p. 41—42, 44, 73.
 450. Oueilleron, J.—Chimie et Industrie, 1956, v. 76, p. 63—71.
 451. Harwood, J. J.—Metal Progr., 1956, v. 70, p. 97—101.
 452. Hausner, H., Zambrow, J. L.—Nucl. Sci. Engng, 1956, v. 1, p. 92—101.
 453. Hougén, J. O., Reeves, R. R., Mannella, G. G.—Industr. and Engng Chem., 1956, v. 48, p. 318—20.
 454. Kieffer, R., Benesovsky, F.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, Bd 4, S. 43—51;—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 3—6.
 455. Levi, R.—Philips' techn. Rundschau, 1956, Bd. 17, S. 305—09.
 456. Machenschalk, R.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, Bd 4, S. 80—84.
 457. Mamula, M., Vacek, J.—Hutnické Listy, 1956, r. 11, s. 654—61.
 458. Miller, G. L.—Nucl. Engng, 1956, v. 1, p. 58—62.
 459. Pipitz, E.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 140—48.
 460. Placek, C., Taylor, D. F.—Industr. and Engng Chem., 1956, Bd 48, S. 686—95.
 461. Robins, D. A.—Light Metals, 1956, v. 19, p. 60—63.
 462. Prace Inst. Min-wa Hutn., 1956, t. 8, S. 85—88.
 463. Schwarz, R., Köster, A.—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, Bd 285, S. 1—4.
 464. Sedlatschek, K.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, Bd 4, S. 37—42.
 465. Storchheim, S.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 158—62.
 466. Vacek, J.—Hutnické Listy, 1956, r. 11, S. 522—29.
 467. Wile, G. J.—Mater. and Methods, 1956, v. 44, p. 95—97.
 468. Zirconium—what is its future?—Nucleonics, 1956, v. 14, p. 45—49.
 469. High purity zirconium.—Metal Ind., 1956, v. 89, p. 211—12.

1957

470. Kieffer, R., Benesovsky, F.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1957, Bd 5, S. 56—71.
 471. Miller, G. L.—Mater. and Methods, 1957, v. 45, p. 131—35.
 472. O'Driscoll, W. G., Miller, G. L.—J. Inst. Metals, 1956—1957, v. 85, p. 379—84.
 473. Pickman, D. O.—Alloy Metals Rev., 1957, v. 8, p. 2—8.

474. Mc. Pherson, D. J., Thielemann, R.—*J. Metals*, 1957, v. 9, p. 161—64.
 475. Sedlatschek, K., Thomas, D. A.—*Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1957, Bd 5, S. 27—32.
 476. Tottle, C. R.—*J. Inst. Metals*, 1956—1957, v. 85, p. 375—78.
 477. Vacek, J. Tantal. In: *Techn. zprávy VÚPM 1957*, № 2, S. 3—21.
 478. Williams, L. R.—*J. Inst. Metals*, 1956—1957, v. 85, p. 385—92.
 К гл. XIII.

1954

479. Bernard, R., Berger, C.—*C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.*, 1954, v. 238, p. 1224—26.
 480. Brauer, G., Renner, H., Werner, J.—*Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1954, Bd 277, S. 249—57.
 481. Cotter, P. G., Kohn, J. A.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1954, v. 37, p. 415—20.
 482. Gröbner, P.—*Hutnické Listy*, 1954, r. 9, S. 272—74.
 483. Hinnüber, J.—*Techn. Mitt. Krupp*, 1954, Bd 12, S. 81—88.
 484. Hinnüber, J.—*Techn. Mitt. Krupp*, 1955, Bd 13, S. 66—68.
 485. Kiessling, R.—In: *Proc. Internat. Sympos. Reactivity Solids. Gothenburg 1954*, p. 1065—68.
 486. Knotek, O.—*Techn. Mitt. Essen*, 1954, Bd 47, S. 214—18.
 487. Lennon, F. J.—*Iron Age*, 1954, v. 174, p. 142—44.
 488. Merz, A.—*Metallurgie und Gießereitechnik*, 1954, Bd 4, S. 342.
 489. Nowotny, H.—*Z. Metallkunde*, 1954, v. 45, p. 97—101.
 490. Pfau, H., Rix, W.—*Z. Metallkunde*, 1954, Bd 45, S. 116—18.
 491. Widmer, M.—*Ind. Organisat.*, 1954, Bd 23, S. 215—20.
 492. Witthoff, J.—*Werkstattstechnik und Maschinenbau*, 1954, Bd 44, S. 3—9.

1955

493. Agte, C., Dufek, V.—*Hutnické Listy*, 1955, r. 10, S. 322—29.
 494. Axer, H.—*Ind.-Anz.*, 1955, Bd 77, S. 610—14.
 495. Bernard, R.—*Metallurgia Ital.*, 1955, v. 47, p. 245—50.
 496. Bertella, C. A.—*Metallurgia Ital.*, 1955, v. 47, p. 35.
 497. Blumenthal, H., Silverman, R.—*J. Metals (Trans.)*, 1955, v. 7, p. 317—22.
 498. Bryjak, E., Missol, W.—*Hutnik (Polska)*, 1955, t. 22, S. 77—86.
 499. Cotter, P. G., Kohn, J. A., Potter, R. A. In: *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. 5100*, 1955, p. 19.
 500. Elliott, B., Evans, J.—*Sheet Metal Inds*, 1955, v. 32, p. 813—21.
 501. Gurland, J., Bardzil, P.—*J. Metals (Trans.)*, 1955, v. 7, p. 311—15.
 502. Hardung-Hardung, H.—*Mitt. Chem. Forschungsinstit. Wirtsch. Österr.*, 1955, Bd 9, S. 36—38.
 503. Hartmetalle für Verschleißteile.—*Technik*, 1955, Bd 10, S. 360.
 504. Mader, W.—*Montan-Rundschau*, 1955, Bd 3, S. 39—45.
 505. Ogden, H. R., Jaffee, R. I., Holden, F. C.—*J. Metals (Trans.)*, 1955, v. 7, p. 73—80.
 506. Parthé, E.—*Österr. Chem.-Ztg.*, 1955, Bd 56, S. 153—64.
 507. Petrdlík, M., Dufek, V.—*Hutnické Listy*, 1955, r. 10, S. 528—35.
 508. Pfisterer, H.—*Siemens-Z.*, 1955, Bd 29, S. 199—205.
 509. Pfisterer, H., Kasperek, H.—*Z. Metallkunde*, 1955, Bd 46, S. 574—78.
 510. Pomes.—*Metaalbewerking*, 1955 Bd 20, S. 409—14.
 511. Richter, W., Kammerich, G.—*Silikattechnik*, 1955, Bd 6, S. 528—34.

512. Stevens, A. D.—Tooling and Prod., 1955, v. 20, p. 91—95.
 513. Widmer, M.—Ind. Organisat., 1955, Bd 24, S. 153—58.
 514. Westbrook, J. H.—Acta Metallurgica, 1955, v. 3, p. 104—06.

1956

515. Agte, C.—Neue Hütte, 1955—1956, Bd 1, № 6, S. 333—38; № 7, S. 421.
 516. Bryjak, E., Missol, W., Bojarski, Z.—Hutnik (Polska), 1956, t. 23, S. 117—25.
 517. Russian and German carbide standard.—Amer. Machinist, 1956, v. 100, p. 132.
 518. Cech, B.—Hutnické Listy, 1956, r. 11, s. 419—23.
 519. Girschig, R.—Métaux, (Corros-Inds), 1956, v. 31, p. 8—93.
 520. Hakauf, J. In: Techn. zprávy VÚPM, 1956, 4, S. 3—12.
 521. Heymel, E. In: Techn. Gemeinsh., 1956, Bd 4, S. 436—40.
 522. Köfbl, F.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, Bd 4, S. 72—79.
 523. Rüdiger, O.—Techn. Mitt. Krupp, 1956, Bd 14, S. 136—39.
 524. Villani, G.—Riv. Mec., 1956, v. 7, p. 27—33.
 525. Whitehead, K., Brownlee, L. D.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, Bd 4, S. 62—71.

1957

526. Boosz, H. J.—Metall, 1957, Bd 11, S. 12—23.
 527. Duwez, P.—J. Metals, 1957, v. 9, p. 250—51.
 528. Gurland, J.—J. Metals (Frans.), 1957, v. 9, p. 512—13.
 529. Lassner, E.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1957, Bd 5, S. 53—55.
 330. Petrdlík, M. In: Technické zprávy, 1957, № 1, S. 3—11.
 531. Witthoff, J.—Ind.-Anz., 1957, Bd 79, S. 305—07.

К гл. XIV—XV.

1954

532. Accountius, O. E., Sisler, H., Shevlin, T. S., Bole, A.—J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, p. 173—77.
 533. Benesovsky, F., Sedlatschek, K.—Chem.-Ingr-Techn., 1956, v. 26, p. 538—43.
 534. Brauer, G., Zapp, K. H.—Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, Bd 277, S. 129—39.
 535. Déri, M.—Magyar Techn., 1954, k. 2, o. 92—96.
 536. Douglas, Th. B., Logan, W. M.—J. Res. Nat. Bur. Standards, 1954, v. 53, p. 91—93.
 537. Duwez, P.—Scient. Amer., 1954, v. 191, p. 99—100, 102, 104, 106.
 538. Everhart, J.—Mater. and Methods, 1954, v. 40, p. 90—92.
 539. Glaser, F. W., Moskowitz, D.—J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 1264.
 540. Гликий, Н. В.—Докл. АН СССР, 1954, № 2, с. 255—58.
 541. Greenhouse, H. M., Stoops, R. F., Shevlin, T. S.—J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, p. 203—06.
 542. Gröbner, P.—Hutnické Listy, 1954, r. 9, S. 272—74.
 543. Herold, P. G., Smothers, W. J.—J. Amer. Ceram. Soc., 1954, v. 37, p. 351—53.
 544. Hiensch.—Metaalbewerking, 1954, Bd 19, S. 255.
 545. High temperature materials.—Metal Ind., 1954, v. 85, p. 451.
 546. Instar.—Powder Metallurgy Bull., 1954, v. 7, p. 4—7.
 547. Johnson, A. E. U. S. Nat. Advis. Comm. Aeronaut., Techn. Note 3309, 1954. 16 p.

548. Kieffer, R.—*IVA*, 1954, Bd 25, S. 264—80.
549. Kieffer, R. In: *Proc. Internat. Sympos. React. Solids*, pt 2, Gothenburg, 1954.
550. Kieffer, R., Benesovsky, F., Konopicky, C.—*Ber. Dtsch Keram. Ges.*, 1954, Bd 31, S. 223—30.
551. Kieffer, R., Benesovsky, F., Machenschalk, R.—*Z. Metallkunde*, 1954, Bd 45, S. 493—98.
552. Меерсон, Г. А., Самсонов, Г. В.—*Ж. прикл. химии*, 1954, № 10, с. 115—20.
553. Murray, P., Rodgers E. P., Williams, A. E.—*Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1954, v. 53, p. 474—510.
554. Nowotny, H., Machenschalk, R., Kieffer, R., Benesovsky, F.—*Monatsch. Chem.*, 1954, Bd 85, S. 241—44.
555. Nowotny, H., Parthé E.—*Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1954, Bd 2, S. 34—56.
556. Pechman, A.—*Mater. and Methods*, 1954, v. 39, p. 94—97.
557. Piau, H., Rix, W.—*Z. Metallkunde*, 1954, Bd 45, S. 116—18.
558. Richardson, L. D.—*J. Electrochem. Soc.*, 1954, v. 101, p. 2220—40.
559. Schachner, H., Cerwenka, E., Nowotny, H.—*Monatsch. Chem.*, 1954, Bd 85, S. 245—54.
560. Schachner, H., Nowotny, H., Kudielka, H.—*Monatsch. Chem.*, 1954, Bd 85, S. 1140—53.
561. Schwartz, M. A.—*Metaalbewerking*, 1954, Bd 19, S. 383—86.
562. Schwarzkopf, P.—In: *Proc. Internat. Sympos. React. Solids*, pt. 2, Gothenburg, 1954, p. 1027—41.
563. Schwarzkopf, P., Glaser, F. W.—*Iron Age*, 1954, v. 173, p. 138—39.
564. Schwarzkopf, P., Leszynski, W.—*Powder Metallurgy, Bull.*, 1954, v. 7, p. 19—21.
565. Shevlin, T. S.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1954, v. 37, p. 140—45.
566. Смирнова, В. И., Ормонт, Б. Ф.—*Докл. АН СССР*, 1954, № 3, с. 557—60.
567. Sutton, H.—*Instn Prod Engrs J.*, 1954, v. 33, p. 449—53.
568. Valence, M.—*La Nature*, 1954, № 3232, p. 286.
569. Vasilos, T., Kingery, D.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1954, v. 37, p. 409—14.
570. Weber, B. C., Hessinger, P. S.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1954, v. 37, p. 267—72.
571. Wroten, W. L.—*Mater. and Methods*, 1954, v. 40, p. 83—85.

1955

572. Baroch, C. T., Evans, T. E.—*J. Metals*, 1955, v. 7, p. 908—11.
573. Bungardt, K.—*Stahl und Eisen*, 1955, Bd 75, S. 1383—89.
574. Blumenthal, H., Silverman, R.—*J. Metals (Trans.)*, 1955, v 7, p. 317—22.
575. Brewer, L., Haraldsen, H.—*J. Electrochem. Soc.*, 1955, v. 102, p. 399—406.
576. *Cermet coatings for high temperature protection.—Mater. and Methods*, 1955, v. 42, p. 143.
577. Collins, J. V., Gerby, R. W.—*J. Metals*, 1955, v. 7, p. 612—15.
578. Edwards, A. R.—*Australas. Engr*, 1955, v. 47, p. 50—55.
579. Eisenkolb, F.—*Wiss. Ann.*, 1955, Bd 4, S. 619—36.
580. Fitzer, E., Schwab, J.—*Metall*, 1955, Bd 9, S. 1062—79.
581. Glaser, F. W.—*Metal Progr.*, 1955, v. 67, p. 77—82, 138.
582. Janeff, W.—*Z. Phys.*, 1955, Bd. 142, S. 619—36.
583. Jenkins, I.—*Metal. Ind.*, 1955, v. 86, p. 3—5, 23—25.

584. Johnson, B. M., Turner, A. A., Schroeder, H. S.—*J. Metals*, 1955, v. 7, p. 601—07.
585. Kieffer, R., Benesovsky, F.—*Österr. Chem.—Ztg*, 1955, Bd 56, S. 153—64.
586. Kingery, W. D., Halden, F. A.—*Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 1955, v. 34, p. 117—19.
587. Knudsen, F. P., Moreland, R. E., Geller, R. F.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1955, v. 38, p. 312—23.
588. Kölbl, F.—*Luftfahrttechnik*, 1955, Bd 1, S. 63—68.
589. Long, R. A.—*Metal Progr.*, 1955, v. 68, p. 123—28.
590. *Materials for high-temperature service.—Metallurgia*, 1955, v. 51, p. 185—86.
591. Moore, D. G., Cuthill, J. R.—*Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 1955, v. 34, p. 375—82.
592. Müller, L.—*Metallurgie* 5 (1955) 6, S. 207.
593. Olson, E. R., Layer, E. H., Middleton, A. E.—*J. Electrochem. Soc.*, 1955, v. 102, p. 73—76.
594. Ogden, H. R., Jaffee, R. I., Holden, F. C.—*J. Metals (Trans.)*, v. 7, p. 73—80.
595. Onitsch-Modl, E.-M.—*Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1955, Bd 3, S. 42—56.
596. Parthé, E.—*Österr. Chem.—Ztg*, 1955, Bd 56, S. 153—64.
597. Parthé, E., Lux, B., Nowotny, H.—*Monatsh. Chem.*, 1955, Bd 86, S. 859—67.
598. Parthé, E., Nowotny, H., Schmid, H.—*Monatsh. Chem.*, 1955, Bd 86, S. 385—96.
599. Parthé, E., Schachner, H., Nowotny, H.—*Monatsh. Chem.*, 1955, Bd 86, S. 182—85.
600. Pfaffinger, K.—*Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1955, Bd 3, S. 17—33.
601. Pfaffinger, K., Blumenthal, H., Glaser, F. W. In: *ASTM Sympos. on metallic mater. for service at temperatures above 1600°F*, 1955, p. 90—91, 102.
602. Robins, D. A., Jenkins, I.—*Acta Metallurgica*, 1955, v. 3, p. 598—604.
603. Rutkowski, W.—*Biul. Inform.*, 1955, № 1, S. 1—3.
604. Самсонов, Г. В., Нешпор, В. С.—*Докл. АН СССР*, 1955, т. 101, № 5, с. 899—900; т. 104, № 3, с. 405—08.
605. Schwarzkopf, P.—*Montan-Rundschau*, 1955, Bd 3, S. 157—60.
606. Shevlin, T. S., Hauck, C. A.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1955, v. 38, p. 450—54.
607. Skolnick, L. P., Goetzel, C. G. In: *ASTM Sympos. on metallic mater. for service at temperatures above 1600°F*, 1955, p. 103—10.
608. Steinitz, R.—*Jet Propuls.*, 1955, p. 326—30.
609. Sychrovsky, H.—*Motortechn. Z.*, 1955, Bd 16, S. 202—05.
610. Taylor, K. M.—*Industr. and Engng Chem.*, 1955, v. 47, p. 2506—09.
611. Westbrook, J. H.—*Acta Metallurgica*, 1955, v. 3, p. 104—06.
612. Whittemore, O. J.—*Industr. and Engng Chem.*, 1955, v. 47, p. 2510—12.
613. Wiener, G. W., Berger, J. A.—*J. Metals (Trans.)*, 1955, v. 7, p. 360—68.

1956

614. Alliegro, R. A., Coffin, L. B., Tinklepaugh, J. R.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1956, v. 39, p. 386—89.
615. Arbitor, W.—*Powder Metallurgy Bull.*, 1956, v. 7, p. 65—68.
616. Barnes, E., Munro, W., Thackeray, R. W. d. o.—*Progr. in Nucl. Energy, Ser. V*, 1956, v. 1, p. 435—47.

617. Binder, I.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 74—75.
618. Black, P. J.—Acta Metallurgica, 1956, v. 4, p. 172—79.
619. Blum, A., Ivanick, W.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 75—78.
620. Blumenthal, H.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 79—81.
621. Blumenthal, H., Silverman, R.—J. Metals (Trans.), 1956, v. 8, p. 977—81.
622. Boosz, H.-J.—Metall, 1956, Bd 10, S. 130—35.
623. Brewer, L., Krikorian, O.—J. Electrochem. Soc., 1956, v. 103, p. 39—51.
624. Čech, B.—Hutnické Listy, 1956, r. II, S. 419—23.
625. Disen, M. K., Hüttig, G. F.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, v. 4, p. 10—14.
626. Dufek, V. In: Techn. zprávy VÚPM, 1956, S. 13—15.
627. Fall, W.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 88—89.
628. Glaser, F. W., Grossman, N.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 90—93.
629. Goetzel, C. G., Adamec, J. B.—Metal Progr., 1956, v. 70, p. 101—06.
630. Grant, M. J.—Metal Progr., 1956, v. 69, p. 76—80.
631. Havekotte, W. L.—Metal Progr., 1956, v. 69, p. 56—61.
632. Henson, Ch. W.—Mater. and Methods, 1956, v. 44, p. 96—98.
633. Hinnüber, J., Rüdiger, G., Kinna, W.—Arch. Eisenhüttenwesen, Bd 27, S. 259—67.
634. Humenik, M., Parikh, N. M.—J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v. 39, p. 60—63.
635. Juza, R., Gieren, W.—Naturwissenschaften, 1956, Bd 43, S. 225—26.
636. Kieffer, R., Benesovsky, F., Lux, B.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, Bd 4, S. 30—36.
637. Kieffer, R., Benesovsky, F., Machenschalk, R.—Z. Metallkunde, 1954, Bd 45, S. 493—98.
638. Kieffer, R., Kölbl, F., Pfaffinger, K.—Métaux Corros.—Inds, 1956, v. 31, p. 233—43.
639. Корнилов, И. И.—Докл. АН СССР, 1956, т. 106, с. 476—78.
640. Kudielka, H., Nowotny, H.—Monatsh. Chem., 1956, Bd 87, S. 470—82.
641. Lorant, M.—Sheet Metal Inds, 1956, v. 33, p. 247—49.
642. Low, J. R.—J. Metals (Trans.), 1956, v. 8, p. 982—84.
643. Meyer, R.—Métaux (Corros.-Inds), 1956, v. 31, p. 219—22.
644. Meyer, R. L.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 124—29.
645. Münster, A., Sagel, K.—Z. Phys., 1956, Bd 44, S. 139—51.
646. Norton, J. T.—Mech. Engng, 1956, v. 78, p. 319—22.
647. Nowotny, H., Lux, S., Kudielka, H.—Monatsh. Chem., 1956, Bd 87, S. 447—70.
648. Parthé, E.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 138—45.
649. Post, B., Pipitz, E., Herz, W. H.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 149—52.
650. Rüdiger, O.—Techn. Mitt. Krupp., 1956, Bd 14, S. 136—39.
651. Schenk, H., Dehlinger, U.—Acta Metallurgica, 1956, v. 4, p. 7—14.
652. Smoke, E. J., Koenig, J. H.—Mech. Engng, 1956, v. 78, p. 315—18.
653. Stavrolakis, J. A., Barr, A. H., Riese, H. H.—Bull. Amer. Ceram. Soc., 1956, v. 35, p. 47—52.
654. Soxman, E. J., Tinklepaugh, J. R., Curran, M. T.—J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v. 39, p. 261—65.
655. Steinitz, R.—Powder Metallurgy Bull., 1956, v. 7, p. 155—58.

656. Taylor, K. M.—*Mater. and Methods*, 1956, v. 44, p. 92—95.
 657. Whitehead, K., Brownlee, L. D.—*Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1956, Bd 4, S. 62—71.

1957

658. Duwez, P.—*J. Metals*, 1957, v. 9, p. 250—51.
 659. Eisenkolb, F., Richter, W.—*Silikattechnik*, 1957, Bd 8, S. 140—47.
 660. Eisenkolb, F., Schatt, W.—*Wiss. Z. T. H. Dresden*, 1956—1957, Bd 6, S. 283—93.
 661. Grant, N. J., Preston, O.—*J. Metals*, 1957, v. 9, p. 349—57.
 662. Kieffer, R., Benesovsky, F., Nowotny, H.—*Planseeber. Pulvermetallurgie*, 1957, Bd 5, S. 33.
 663. Nowotny, H., Dimakopoulou, E., Kudielka, H.—*Monatsh Chem.*, 1957, Bd 88, S. 180—92.
 664. Skolnick, L. P.—*J. Metals*, 1957, v. 9, p. 438—42.

К гл. XVI, XVII

1954

665. Chmelíček, J.—*Hutnické Listy*, 1954, r. 9, S. 602—09.
 666. Farnham, F. R.—*Iron Age*, 1954, v. 174, p. 102—05.
 667. Heister, W.—*Techn. Mitt. Krupp*, 1954, Bd 12, S. 161—74. Two heavy-duty electrical contacts.—*Precis Metal Mold.*, 1954, v. 12, p. 48, 77.
 668. Rutkowski, W., Stolarz, S.—*Technik*, 1954, Bd 9, S. 391—93.
 669. Штольц, Е. В., Шур, Я. В.—*Докл. АН СССР*, 1954, № 4, с. 781—84.
 670. Webb, J. C.—*Precis Metal Mold.*, 1954, v. 12, p. 52—88, 89, 90.
 671. Wohlfahrt, E. P.—*Res. Corresp.*, 1954, v. 7, p. 1—8, 20.

1955

672. Adler, E.—*Exptl. Techn. Phys.*, 1955, Bd 3, S. 29—33.
 № 1, с. 42—47.
 673. Альтман, А. В., Мелашенко, И. П.—*Электричество*, 1955, № 1, с. 42—47.
 674. Bean, C. P.—*J. Appl. Phys.*, 1955, v. 26, p. 1381—83.
 675. Carman, E. H.—*Brit. J. Appl. Phys.*, 1955, v. 6, p. 426—29.
 676. Fahlenbrach, H., Ringmann, H.—*ETZ B*, 1955, Bd 7, S. 373—76.
 677. Jacobs, L. S., Bean, C. P.—*Phys. Rev.*, 1955, v. 100, p. 1060—67.
 678. Keil, A., Meyer, C.-L.—*Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.*, 1955, Bd 21, S. 264—70.
 679. Kojima, H.—*Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ. A*, 1955, v. 7, p. 321—28.
 680. Ministr, Z.—*Hutnické Listy*, 1955, r. 10, S. 398—96.
 681. Morrish, A. H., Yu, S. P.—*J. Appl. Phys.*, 1955, v. 26, p. 1049—55.
 682. Nishioka, A., Okamoto, H.—*J. Phys. Soc. Japan*, 1955, v. 10, p. 79.
 683. Paine, T. O., Mendelsohn, L. I., Luborsky, F. E.—*Phys. Rev.*, 1955, v. 100, p. 1055—59.
 684. Roberts, J. A., Altman, G. O.—*Tele-Techn. and Electronic Ind.*, 1955, VI, p. 94—95, 396—403.
 685. Rooste, E. E.—*Australas Engr*, 1955, XI, p. 53—55.
 686. Spavth, F. J., Heil, V. E.—*Electr. Manufact.*, 1955, v. 54, S. 92—97, 122—27, 340.
 687. Stewart, E., Conard, G. P., Libsch, J. F.—*J. Metals (Trans.)*, 1955, v. 7, p. 152—57.

688. Weil, L.—C. R. hebd. Séances Acad. Sci., 1955, v. 241, p. 470—72.
 689. Wohlfahrt, E. P.—Proc. Roy. Soc. A, 1955, v. 232, p. 208—27.

1956

690. Bernard, R.—Métaux Corros.—Inds, 1956, v. 31, p. 94—103.
 691. Breidenfeld, J.—Metall, 1956, Bd 10, S. 104—06.
 692. Griest, A. J., Libsch, J. F., Conard, G. P.—J. Appl. Phys. 1956, v. 27, p. 1022—24.
 693. Hennig, G.—Prod. Engng, 1956, v. 27, p. 182—86.
 694. Keil, A.—Z. Metallkunde, 1956, Bd 47, S. 243—46.
 695. Magnets from new powder.—Design, 1956, v. 28, p. 5—6.
 696. Ministr, Z.—Slaboproudny Obzor, 1956, r. 17, s. 705—08.
 697. Ministr, Z.—Electrotechn. Obzor, 1956, r. 45, s. 453—58.
 698. Palme, R.—ETZ B, 1956, Bd 8, S. 233—38.
 699. Pender, J. T.—Electr., J., 1956, v. 156, p. 1064—68.
 700. Reinboth, H.—Nachrichtentechnik, 1956, Bd 6, S. 196—98.
 701. Rutkowski, W., Stolarz, S.—Prace Inst. Min-wa Hutn., 1956, t. 8, s. 155—61.

1957

702. Kieffer, R., Benesovsky, F.—Planseeber. Pulvermetallurgie, 1957, Bd 5, S. 56—71.
 703. Rutkowski, W., Stolarz, St.—Dtsch Elektrotechn., 1957, Bd 11, S. 79—81.
 704. Schreiner, H.—Z. Metallkunde, 1957, Bd 48, S. 180—90.
 705. Super-strong magnets.—Chem. and Engng News, 1957, v. 35, p. 76, 78.

ПО ОБЩИМ ВОПРОСАМ

- Jones, W. D.: Principles of Powder Metallurgy, London, 1937.
 Wulff, J.: Powder Metallurgy, American Society for Metals, Cleveland (Ohio) 1942.
 Baeza, W. J.: A Course in Powder Metallurgy, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1943.
 Брыжак, Е.: Ceramika Metalowa, Katowice, CZPH 1946 (Biblioteka Hutnika).
 Greenwood, H. W.: Metal Powders and Powders Metallurgy, Powder Metallurgy Ltd. Publ., London, 1947.
 Hausner, H. H.: Powder Metallurgy, Principles and Methods, Chemical Publ. Co. Brooklyn, N. Y. 1947.
 Kieffer, R. and Hotoř W.: Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, 1. Aufl. Springer—Verlag, Berlin 1943; 2. Aufl. Springer—Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1948.
 Kieffer, R. and Hotoř, W.: Metallurgie des Poudres, Traduit p. Naslin, Dunod, Paris 1947.
 Schwarzkopf, P. und Mitarbeiter: Powder—Metallurgy, Its Physics, and Production, New York, The Macmillan Company 1947.
 Squire, A.: Powder Metallurgy. Mapleton House Publishers, Brooklyn, 1947.
 Бальшин М. Ю. Порошковая металлургия, Машгиз, 1948.
 Balschin, M. Ju.: Pulvermetallurgie. Übersetzt von W. Biehahn. VEB W. Knapp, Halle, 1954.

- Бальшин М. Я. Порошковое металлостроение Металлургиздат, 1948.
 Борок В. А. Порошковая металлургия, Москва, 1948.
 Hetzig, R. A.: Powder Metallurgy in Germany during the Period 1939—1945, His Majesty's Stationary Office, London 1949, B. I. O. S. Overall Report, Nr. 20.
 Coetzel C. G.: Treatise on Powder Metallurgy, Volume I bis III, New York, Interscience Publishers 1949—1952.
 Rutkowski, W.: Metallurgia Proszków (Wiedza Powszechna, Wydawnictwo Popularno—Neukowe Cykl.; Metalurgia).
 Скаурь, F.: Metallkeramik, die Herstellung von Metallkörpern aus Metallpulvern, Sintermetallkunde und Metallpulverkunde, 4m Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1950.
 Уманский Я. С. Порошковая металлургия и ее применение в современной технике, Москва, изд. «Правда», 1950.
 Вружак, Е. und Zacharzewski, B.: Metalurgia Proszków w Planie Sześćcioletnim, Warszawa, 1951.
 Girschig, R.: La Metallurgie des Poudres, Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1951.
 Untersuchung des spezifischen Oberfläche von Metallpulvern sowie Einfluß des erhöhten Unterdrucks auf den Sinterprozeß. Verlag Technik, Berlin, 1953 (Schriftenreihe des Verlages Technik, Bd. 134).

ПО СПЕЦИАЛЬНЫМ ВОПРОСАМ

- Hövel, Th.: Sintereisen, seine Herstellung nebst gesammelten Erfahrungen, Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1948.
 Kieffer, R. und Hotop, W.: Sintereisen und Sinterstahl, Springer—Verlag, Wien, 1948.
 Kieffer, R. und Hotop, W.: Fer et acier fritté, Traduit p. R. Chouteau, Dunod, Paris, 1951.
 Woldman, N. E.: Metal Process Engineering, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1948, Kap. 4: Powder Metallurgy.
 Hirschfeld, E.: Hartmetalle, Schweizer Druck- und Verlagshaus AG., Zürich, 1949.
 Kieffer, R. und Kölbl, F.: Hartmetalle, Hartmetallwerkzeuge, Diamant—und Diamontwerkzeuge, Diamantmetallwerkzeuge und ihre Verwendung, Österr. Gewerbeverlag, Wien, 1949.
 Agte, C. und Petrdlik, C. M.: Vlastnosti kovových prášků a jejich měření, Technicko—Vedecké vydavatelství, Praha, 1951.
 Agte, C. und Petrdlik C. M.: Tvrdé kovy. Vydavatelstvo Roh. Praha, 1951.
 Kieffer, R. und Kölbl F.: Wolframkarbidfreie Hartmetalle, Verlag Technik, Berlin, 1951 (Metallkundliche Berichte, Bd. 24).
 Smithells, C. J.: Tungsten—A. Treatise on its Metallurgy, Properties and Applications, Third Edition, Chapman and Hall, Ltd., London, 1952.
 Dawidl, W. und Dinglinger, E.: Handbuch der Hartmetallwerkzeuge I. Bd. Herstellung und Anwendung von Dreh- und Hobelwerkzeugen, Springer—Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1953.
 Kieffer, R., Schwarzkopf, P., Mitarbeiter: Benesovsky, F. und Leszynski, W.: Hartstoffe und Hartmetalle, Springer—Verlag, Wien, 1953.
 Schwarzkopf, P., Kieffer, R., Mitarbeiter: Leszynski, W. und Benesovsky, F. Refractory Hard Metals, Vol. I, Macmillan, New York, 1953.
 Ammann, E., und Fahlenbrach, H.: Pulvermetallurgie des Eisens, S. 325 ff., Kap. 7 in Fiat Review of German Science Ferrous Metallurgy, herausgegeben von W. Eilender, Essen.

Bernstorff, H.: Pulvermetallurgie und Sintermetalle, S. 130 ff. Kap. G in Fiat Review of German Science, Band 33, Metallkunde der Nichteisenmetalle, Teil 2, herausgegeben von M. Hansen.

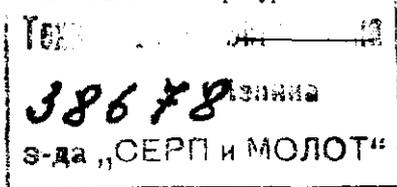
Hüttig, G. E. und Grubitsch, H.: Reaktionen im festen Zustande und die Grundlagen der Pulvermetallurgie, S. 80 ff., Kap. Z 2.6.3. in Fiat Review of German Science Anorganische Chemie, herausgegeben von W. Klemm.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие автора	5
Предисловие к русскому изданию	7
Глава I. Развитие и народнохозяйственное значение порошковой металлургии (Е. Зейферт)	9
Общий обзор	9
Экономика	13
Литература	16
Глава II. Металлические порошки (Г. Эрлих)	18
Получение металлических порошков	19
Механические способы получения порошков	19
Получение порошков восстановлением	28
Получение электролитических порошков	38
Другие химические методы производства металлических порошков	42
Изготовление специальных порошков	46
Физические и физико-химические свойства металлических порошков	56
Свойства, обусловленные активностью порошков	57
Магнитные свойства металлических порошков (Р. Виттиг)	62
Методы исследования металлических порошков	67
Физические методы исследования	68
Исследования химической активности	84
Механико-технологические методы испытаний	85
Химический анализ	89
Литература	93
Глава III. Прессование металлических порошков (Э. Баумгартль)	100
Холодное прессование	100
Процессы при прессовании	100
Зависимость между давлением прессования и плотностью	101
Распределение давления и плотности в объеме брикета	104
Особые методы прессования	109
Горячее прессование	110
Влияние горячего прессования	110
Способы нагрева	111
Поведение металлических порошков при прессовании (Р. Виттиг)	112
Литература	114
Глава IV. Теория спекания (Ф. Тюммлер)	115
Термодинамика процесса спекания	116
Начало реакции спекания	118
Кинетика спекания однокомпонентных систем	131
Общие данные о переносе вещества	131
Исследование процессов переноса вещества	132
Исследование феноменологии спекания	155
Факторы, тормозящие и ускоряющие спекание	164

Многокомпонентные системы	180
Спекание без появления жидкой фазы	183
Спекание в присутствии жидкой фазы	189
Исследование хода и степени спекания	195
Итоговые замечания	197
Литература	200
Глава V. Физические свойства спеченных тел (Р. Виттиг)	205
Плотность и механические свойства	205
Электрические свойства	208
Магнитные свойства	210
Взаимозависимость свойств порошковых материалов и влияние структуры (Ф. Тюммлер и Р. Виттиг)	214
Литература	221
Глава VI. Антикоррозионные свойства порошковых материалов (Ф. Тюммлер)	223
Коррозия в электролитах	223
Коррозия в газовой среде (окажинообразование)	225
Защита от коррозии	229
Литература	232
Глава VII. Технологическое оборудование (Ф. Шерникау)	234
Оборудование для производства металлических порошков	234
Установки для прессования	237
Печное оборудование	244
Литература	245
Глава VIII. Железные материалы (Ф. Айзенкольб)	246
Производство и области применения	246
Свойства и испытания спеченных железа и стали	268
Легированная спеченная сталь	284
Литература	300
Глава IX. Цветные металлы (за исключением тугоплавких) (Ф. Айзенкольб)	303
Легкие металлы	303
Тяжелые цветные металлы	317
Благородные металлы	326
Литература	334
Глава X. Пористые спеченные материалы (Ф. Айзенкольб)	336
Литература	345
Глава XI. Детали машин и механизмов (Э. Баумгартль)	347
Пористые детали	348
Прецизионные детали	349
Специальные области применения порошковых материалов	349
Литература	350
Глава XII. Тугоплавкие металлы (Г. Шпиндлер)	352
Вольфрам	353
Молибден	354
Хром	358
Тантал	358
Ниобий	360
Ванадий	360

Торий	361
Цирконий	362
Титан	368
Гафний	374
Литература	374
Глава XIII. Карбиды металлов и спеченные твердые сплавы (Э. Баумгартль)	378
Карбиды металлов	378
Структура и связи в тугоплавких соединениях	378
Получение и свойства карбидов	380
Спеченные твердые сплавы	385
Производство твердых сплавов	386
Исследование твердых сплавов	391
Применение твердых сплавов	395
Литература	404
Глава XIV. Материалы на основе силицидов, боридов и нитридов (Ф. Айзенкольб)	407
Силициды	408
Бориды	418
Нитриды	430
Литература	432
Глава XV. Керамикометаллические материалы (Э. Штробель и В. Рихтер)	434
Литература	453
Глава XVI. Магнитные материалы (Г. Рассманн и Р. Виттиг)	455
Магнитоэлектрики	456
Постоянные магниты	463
Обычные металлокерамические материалы	463
Магниты из ультратонкого порошка	467
Неметаллические магнитные материалы	468
Мягкие магнитные материалы	469
Литература	469
Глава XVII. Пропитываемые сплавы, псевдосплавы и контактные материалы (А. Дзюба)	471
Пропитываемые сплавы на железной основе	473
Другие пропитываемые сплавы	475
Контактные материалы (псевдосплавы)	476
Литература	484
Глава XVIII. Вакуумные материалы и геттеры (Р. Виттиг)	485
Литература	488
Развитие порошковой металлургии в 1954—1957 гг. (послесловие автора)	489
Дополнительная литература	492



Редактор В. С. Ржевников
Редактор издательства Л. М. Элькин
Технический редактор М. К. Атопович

Сдано в производство 21/III 1959 г.
Подписано в печать 21/VII 1959 г.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
243	Подпись к рис. 84	10, 16 затторы;	10 — присоеди- нительная клемма	Авт.
265	Подпись к рис. 96	0,006 (Назер и Цирм).	0.06 (Назер и Цирм).	Тип.
450	10 см.	30% Fe	30% Cr	Авт.

